ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE.

CINQUIÈME SÉRIE.

1880.

ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE,

PAR

MM. CHEVREUL, DUMAS, BOUSSINGAULT,
WURTZ, BERTHELOT, PASTEUR,

AVEC LA COLLABORATION DE

M. BERTIN.

CINQUIÈME SÉRIE. — TOME XX.

PARIS,
G. MASSON, ÉDITEUR,
LIBRAIRE DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE,
Boulevard Saint-Germain
(en face de l'École de Médecine).

IMPRIMERIE DE GAUTHIER-VILLARS,
Quai des Augustins, 55.

1880

ANNALES
DE
CHIMIE ET DE PHYSIQUE.

RECHERCHES THERMIQUES
SUR LES
COMBINAISONS DE L'HYDROGÈNE
AVEC
LE PHOSPHORE, L'ARSENIC ET LE SILICIUM;

PAR M. JULES OGIER,
Préparateur au Collège de France.

INTRODUCTION.

Le présent travail a été entrepris dans le but de combler quelques lacunes dans l'étude thermique des combinaisons des métalloïdes. Parmi les composés, nombreux encore, dont la chaleur de formation nous est inconnue, je me suis attaché tout d'abord aux hydrures de phosphore, d'arsenic et de silicium, corps qui, en raison de leurs analogies et de la simplicité de leur constitution, m'ont paru devoir fournir des rapprochements intéressants.

J'ai trouvé, en effet, que la chaleur de formation de l'hydrogène phosphoré, depuis ses éléments ($+11^{Cal},6$), est à peu près la même que celle du gaz ammoniac ($+12^{Cal},2$, d'après les recherches récentes de M. Berthelot). L'hydrogène arsénié, au contraire, est formé avec absorption de chaleur ($-36^{Cal},7$), circonstance qui répond à la faible

stabilité de ce corps. Le groupe des combinaisons hydrogénées renfermant $3^{éq}$ (c'est-à-dire 3^{vol}) d'hydrogène unis à $1^{éq}$ (c'est-à-dire 1^{vol}) du métalloïde se trouve ainsi complètement connu au point de vue thermique, comme l'étaient déjà les combinaisons formées à volumes égaux (gaz chlorhydrique, bromhydrique, iodhydrique) et les combinaisons résultant de l'union de 2^{vol} d'hydrogène avec 1^{vol} de l'élément antagoniste (eau, hydrogène sulfuré, hydrogène sélénié).

Pour compléter à ce point de vue l'étude des combinaisons hydrogénées formées par les quatre familles fondamentales des métalloïdes, il reste à envisager les composés renfermant $4^{éq}$ d'hydrogène pour $1^{éq}$ du métalloïde, c'est-à-dire deux fois leur volume d'hydrogène : à ce groupe appartiennent le gaz des marais et l'hydrogène silicié. La chaleur de formation du premier est connue depuis longtemps ($+ 22^{Cal}$); j'ai mesuré celle de l'hydrogène silicié, dont l'étude n'a pas laissé que de présenter de grandes difficultés, et j'ai trouvé un nombre voisin du précédent ($+ 24^{Cal},8$) : ce gaz présente en effet avec le gaz des marais de frappantes analogies, dont je fournirai des exemples nouveaux.

L'étude calorimétrique de l'hydrogène phosphoré m'a conduit à déterminer également les chaleurs de formation des composés que ce gaz forme avec les acides bromhydrique et iodhydrique : composés qui constituent l'une des analogies les plus remarquables entre l'azote et le phosphore. Ce sujet est complété par la préparation du chlorhydrate d'hydrogène phosphoré, qui n'avait point été obtenu jusqu'ici.

D'autre part, à côté de l'hydrogène silicié, j'ai déterminé la chaleur de formation de l'éther silicique, ainsi que les chaleurs spécifiques et les chaleurs de vaporisation de l'éther silicique et du chlorure de silicium.

Dans le cours de ces expériences thermiques, j'ai eu l'oc-

casion d'enregistrer quelques faits nouveaux et de compléter par un certain nombre d'observations intéressantes l'étude des corps qui font l'objet de ce travail; ainsi la mesure de la chaleur de formation de l'hydrogène silicié est accompagnée d'expériences relatives à l'action qu'exercent sur ce corps la chaleur, la pression, l'électricité : expériences qui m'ont conduit à la liquéfaction de l'hydrogène silicié et à la préparation d'un nouvel hydrure de silicium. En étudiant l'hydrogène arsénié, j'ai examiné aussi l'action de l'étincelle et de l'effluve électrique sur ce gaz, et obtenu un hydrure analogue au phosphure solide d'hydrogène.

Ces travaux ont été exécutés au Collège de France, dans le laboratoire de M. Berthelot, qui a bien voulu me prêter constamment l'appui de ses conseils bienveillants; je prie mon illustre maître d'agréer ici l'assurance de ma profonde gratitude.

Les expériences thermiques dont on va lire l'exposé ont toutes été effectuées dans le calorimètre à eau, tel qu'il a été institué par M. Berthelot, et d'après les méthodes qu'il a développées dans son *Essai de Mécanique chimique* (t. I, p. 139 à 319); je n'aurai donc à décrire ici que les dispositions spéciales à mes expériences. Je dirai seulement qu'en général j'ai cherché à répéter mes déterminations calorimétriques en suivant deux méthodes opposées, en utilisant deux réactions très différentes. Ce contrôle est souvent indispensable dans des expériences compliquées sous le double point de vue des difficultés pratiques de l'exécution et des erreurs que l'on s'expose à commettre en s'appuyant dans le calcul sur des données numériques multiples et d'exactitude variable. J'ai donc pu, dans certains cas, vérifier une méthode analytique par une mé-

thode de synthèse; ainsi la chaleur de formation des iodhydrate et bromhydrate d'hydrogène phosphoré a été obtenue soit en décomposant les produits par l'eau, soit au contraire en unissant directement les gaz composants dans le calorimètre même. La chaleur de formation de l'éther silicique a été mesurée soit en détruisant ce corps par l'eau (réaction analytique), soit en faisant agir le chlorure de silicium sur l'alcool (réaction synthétique). Pour l'hydrogène silicié, j'ai dû me borner à une seule réaction, la combustion par l'oxygène libre, n'en ayant point trouvé d'autre qui pût fournir des résultats simples et pratiques. De même, pour l'hydrogène phosphoré, je me suis contenté d'étudier l'action du brome sur ce corps; mais ici l'expérience présente une grande certitude, par ce fait que la nature des produits formés est déterminée avec précision, et que la quantité de matière mise en expérience peut être mesurée par divers procédés susceptibles de contrôles mutuels et qui seront indiqués en leur lieu.

J'adopterai dans ce Mémoire l'ordre suivant :

1° Chaleur de formation de l'hydrogène phosphoré gazeux;

2° Chaleur de formation de l'hydrogène phosphoré solide;

3° Chaleur de formation de l'hydrogène arsénié;

4° Chaleur de formation de l'hydrogène silicié;

5° Action de la chaleur, de la pression, de l'électricité sur l'hydrogène silicié; liquéfaction de ce gaz; formation d'un sous-hydrure de silicium;

6° Chaleur de formation de l'éther silicique; chaleurs spécifiques et chaleurs de vaporisation de l'éther silicique et du chlorure de silicium;

7° Chaleurs de formation des combinaisons de l'hydrogène phosphoré avec les hydracides; préparation du chlorhydrate d'hydrogène phosphoré.

CHAPITRE PREMIER.

CHALEUR DE FORMATION DU GAZ HYDROGÈNE PHOSPHORÉ.

1. Parmi les réactions qui peuvent être utilisées pour déterminer la chaleur de formation de l'hydrogène phosphoré, une des plus simples consisterait à brûler ce gaz par l'oxygène pur dans une chambre à combustion de forme convenable. Mais ce genre d'expérience présente dans le cas actuel un certain nombre d'inconvénients. D'abord, si l'oxygène n'est pas en très grand excès, la combustion n'a pas lieu selon la réaction

$$PH^3 + 8O = PO^5 + 3HO;$$

on observe un dépôt de phosphore à l'intérieur de la chambre, dans un état allotropique difficile à préciser. Si l'oxydation est plus complète, on trouve que l'acide phosphorique n'est pas le seul produit de la réaction et qu'il se forme en même temps de l'acide phosphoreux. Enfin, cet acide phosphorique est en partie anhydre, en partie hydraté, puisque la combustion développe $3^{éq}$ d'eau ; il faudrait donc tout ramener à l'état dissous : c'est ce que j'ai cherché à faire en ajoutant un peu d'eau dans la chambre et en mouillant le serpentin à l'intérieur ; mais, malgré toutes les précautions, une portion de l'acide phosphorique est entraînée par le courant d'oxygène, tandis que l'autre partie, et la plus considérable, se dépose à l'entour de l'orifice où se produit la flamme et se combine avec le verre du tube amenant les gaz, circonstance qui rend le dosage de l'acide phosphorique plus difficile. Pour ces raisons multiples, il m'a semblé que la combustion ne saurait fournir de résultats certains.

2. L'action du chlore sur l'hydrogène phosphoré est

bien connue : lorsque le chlore est en excès, on a, en présence de l'eau :

$$PH^3 + 8Cl + 5HO = PO^5 + 8HCl;$$

si le chlore n'est pas en quantité suffisante on obtient une oxydation moins complète et même un dépôt de phosphore.

Le brome en présence de l'eau détermine une réaction toute semblable et a l'avantage de se prêter plus facilement aux manipulations calorimétriques; je me suis donc arrêté à l'emploi de ce réactif, après avoir toutefois examiné avec soin si les produits obtenus sont bien réellement ceux qu'indique la formule

$$PH^3 + 8Br + 5HO = PO^5 + 8HBr.$$

J'ai cherché d'abord si l'acide phosphorique n'était point accompagné d'acide phosphoreux. Cette vérification, qui, pour plus de sûreté, a été répétée après chaque expérience thermique, consiste à précipiter les acides (après que le brome a été séparé par l'acide sulfureux) à l'état de phosphate ammoniaco-magnésien selon les procédés ordinaires; cette précipitation est faite sur deux parties de la liqueur: dans l'une des deux moitiés, on n'ajoute le sulfate de magnésie qu'après avoir évaporé le liquide avec de l'acide nitrique pour faire passer l'acide phosphoreux, s'il existe, à l'état d'acide phosphorique; on doit obtenir deux poids égaux de phosphate ammoniaco-magnésien s'il n'y a pas d'acide phosphoreux. On peut opérer également en traitant par l'acide nitrique l'eau mère du précipité total de phosphate et y chercher de nouveau l'acide phosphorique après oxydation.

J'ai pu observer de cette manière que l'acide phosphoreux existe assez souvent dans les dissolutions, mais qu'on peut l'éviter en opérant en présence d'un grand excès de brome et en réglant convenablement le courant

de gaz; on a, du reste, écarté complètement les expériences où l'acide phosphorique était accompagné d'acide phosphoreux.

3. L'hydrogène phosphoré a été préparé en traitant le phosphure de calcium par l'acide chlorhydrique ([1]); on l'a débarrassé avec soin du phosphure liquide au moyen de plusieurs lavages dans l'acide chlorhydrique concentré; il a été séché ensuite sur la potasse. Ainsi préparé, il n'était pas spontanément inflammable et contenait de 1 à 1,5 pour 100 de gaz non absorbable par le sulfate de cuivre; ce gaz était de l'hydrogène, dont la présence importait peu du reste.

4. *Appareil calorimétrique.* — Si l'on opère dans une fiole calorimétrique de verre, on s'expose à des explosions quand le gaz non attaqué vient à réagir sur la vapeur de brome dans l'atmosphère supérieure de la fiole.

On obtient de meilleurs résultats de la manière suivante.

Le vase où se produit la réaction est un tube de verre mince et large, immergé dans l'eau du calorimètre; ce tube contient du brome pesé (on l'introduit dans une ampoule à deux pointes que l'on casse ensuite à l'intérieur du tube). Au-dessus du brome est une couche d'eau de hauteur suffisante. Par le bouchon passent trois tubes : l'un, amenant le gaz, doit plonger jusqu'au fond de la couche de brome et se terminer par une pointe très effilée, pour que les bulles n'aient qu'un très petit volume et soient instantanément attaquées par le brome; le deuxième sert pour remplir d'azote la partie supérieure du tube, précaution presque inutile; le troisième donne issue à l'excès de gaz et communique avec un petit tube en U

([1]) J'ignorais, à cette époque, les procédés de M. Riban, qui permettent de l'obtenir très aisément dans un état de pureté absolue (dissolution de PH^3 dans le chlorure de cuivre acide).

contenant de la potasse et destiné à absorber des traces d'eau ou de vapeur de brome entraînées. On peut enfin ajuster encore à l'intérieur du tube un thermomètre supplémentaire divisé en dixièmes de degré, permettant d'apprécier l'égalité de température entre l'eau du calorimètre et les liquides contenus dans le tube.

L'hydrogène phosphoré renfermé dans un flacon en est déplacé par un courant de mercure : 1^{lit} de gaz suffit pour plusieurs expériences.

5. La mesure du réchauffement ou du refroidissement initial étant effectuée pendant quelques minutes, on fait arriver le gaz ; au début, les premières bulles déterminent une réaction tumultueuse qui devient beaucoup plus calme lorsqu'une certaine quantité d'acide bromhydrique s'est formée et que la dissolution de ce gaz a dissous elle-même la majeure partie du brome. L'expérience étant terminée, après quatre à cinq minutes au plus, de telle sorte qu'il reste un grand excès de brome soit liquide, soit dissous dans l'eau chargée d'acide bromhydrique, on attend que l'équilibre s'établisse entre les liquides du tube et l'eau du calorimètre ; puis on procède à la mesure du refroidissement final pendant dix minutes.

Il importe à présent de déterminer avec beaucoup d'exactitude la quantité de gaz qui a été oxydée, quantité qui n'est pas très considérable ($0^{gr},150$ à $0^{gr},200$). Cette mesure présente heureusement ici plusieurs contrôles.

1° On pèse le tube et ses appendices avant et après l'expérience : son augmentation de poids, jointe à celle du tube à potasse, donne directement le poids de l'hydrogène phosphoré.

2° La quantité de brome introduite ayant été déterminée exactement, on peut connaître le poids du brome en excès par un dosage au moyen d'une liqueur titrée d'acide sulfureux : le poids d'hydrogène phosphoré peut alors être calculé d'après le poids de brome réellement utilisé dans

la réaction. Dans quelques cas, j'ai fait ce dosage volumétrique dans le calorimètre même, en mélangeant le contenu du tube avec l'eau du calorimètre (celui-ci est alors un vase de verre mince) et en y ajoutant par fractions successives des quantités mesurées d'acide sulfureux titré, amené à une température très voisine de celle du calorimètre. On a ainsi un contrôle de la réaction elle-même, car il est évident que la chaleur dégagée dans ces circonstances doit être simplement celle qui correspond à la transformation de l'excès de brome en acide bromhydrique et de l'acide sulfureux en acide sulfurique, selon la réaction

$$SO^2 + H^2O^2 + Br = SO^4H + HBr.$$

On se rappelle que c'est par ce procédé que M. Berthelot a mesuré la chaleur de formation de l'acide bromhydrique.

3° On peut enfin connaître le poids d'hydrogène phosphoré par le dosage de l'acide phosphorique formé, à l'état de phosphate ammoniaco-magnésien. L'excès de brome étant d'abord séparé, on opère comme à l'ordinaire ; j'ai dit plus haut comment, en effectuant ce dosage en deux portions, dont l'une est préalablement oxydée par l'acide nitrique, on peut vérifier l'absence d'acide phosphoreux.

Telles ont été les précautions observées dans ces mesures. Pour donner une idée des résultats, je transcris ici les chiffres obtenus dans une expérience :

Poids d'hydrogène phosphoré employé :	
	gr
1° D'après la pesée.....	0,192
2° D'après le dosage du brome.....	0,194
3° D'après le dosage de l'acide phosphorique.	0,194
Somme des masses en eau (calorimètre, thermomètre, brome, ampoule, tube intérieur et eau).	541,2
Élévation de température.....	2°,535
Correction du refroidissement.....	+ 0°,085
$dt + R$.....	2°,72

La quantité de chaleur dégagée est donc égale à

$$+ 1472^{cal},6$$

ou, pour $1^{éq}$ ($PH^3 = 34$),

$$+ 257^{Cal},7.$$

6. En résumé la quantité de chaleur dégagée par la réaction du brome sur $1^{éq}$ d'hydrogène phosphoré a été trouvée égale à

$$+ 254^{Cal},6;$$

c'est la moyenne de cinq expériences oscillant entre les limites $+ 251^{Cal},9$ et $+ 259^{Cal},2$, précision qu'il m'a paru difficile de dépasser dans une réaction aussi complexe.

Nous pouvons maintenant calculer la chaleur de formation de l'hydrogène phosphoré de la manière suivante.

La réaction étudiée nous donne pour état final

$$PO^5 \text{ dissous} + 8\,HBr \text{ dissous.}$$

Or nous arrivons à ce même état final en passant par les deux cycles différents :

Premier cycle.

$P + H^3 = PH^3$ gaz dégage.....	x
$5(H + O) = 5(HO)$ liq. dégage.....	$A = + 172^{Cal},5$
$PH^3 + 8\,Br$ dégage	$B = + 254^{Cal},6$

Deuxième cycle.

$P + O^5 = PO^5$ dissous dégage...	$C = + 202^{Cal},7$ (Thomsen)
$8(H + Br) = 8\,HBr$ diss. dégage.	$D = + 236^{Cal},0$ (Berthelot)

On tire de là

$$x = (C + D) - (A + B) = + 11^{Cal},6.$$

L'hydrogène phosphoré gazeux est donc formé avec un dégagement de chaleur de $+ 11^{Cal},6$.

CHAPITRE II.

CHALEUR DE FORMATION DE L'HYDROGÈNE PHOSPHORÉ SOLIDE.

1. J'ai préparé le phosphure d'hydrogène solide, selon la méthode ordinaire, en faisant passer dans de l'acide chlorhydrique concentré le gaz spontanément inflammable que l'on obtient par l'action de l'eau sur le phosphure de calcium.

Le précipité jaune ainsi formé est recueilli sur un filtre, lavé à l'eau, puis avec un peu de sulfure de carbone. On admet que ce corps est représenté par la formule P^2H.

La réaction du brome,

$$P^2H + 11\,Br + 10\,HO = 2\,PO^5 + 11\,HBr,$$

m'a encore fourni un moyen commode de mesurer la chaleur de formation de ce corps.

2. Cette mesure s'effectue dans un matras de verre mince immergé dans l'eau du calorimètre et contenant un poids connu de brome (2^{gr} environ) sous une couche d'eau (25^{cc}). Après avoir laissé le système se mettre en équilibre de température avec l'eau du calorimètre, on y fait tomber un certain poids de phosphure solide contenu dans un petit tube ouvert. La réaction se produit immédiatement et avec régularité ; elle est terminée après quelques instants : il n'y a plus qu'à laisser le matras et ses liquides céder leur chaleur au calorimètre, ce qui dure deux à trois minutes, et à mesurer le refroidissement final.

Après l'expérience on détermine la quantité réelle de phosphure employé en dosant le phosphore par le sulfate de magnésie ; cette analyse est indispensable, le produit n'ayant pas été pesé exactement, à cause d'un peu d'eau qu'il retient.

En résumé, j'ai obtenu, pour la réaction thermique de $1^{éq}$ de phosphure solide sur $11^{éq}$ de brome, le nombre

$$+ 367^{Cal},2,$$

moyenne de cinq expériences s'écartant entre elles de 3 unités.

3. Déduisons de ce chiffre la chaleur de formation. Les deux cycles suivants nous amènent au même état final (acide bromhydrique dissous et acide phosphorique dissous) :

Premier cycle.

$P^2 + H = P^2H$ solide dégage.....	x
$10(H + O) = 10\,HO$ dégage.....	$A = + 345^{Cal},0$
$P^2H + 11\,Br$ dégage.....	$B = + 367^{Cal},2.$

Second cycle.

$2(P + O^5) = 2\,PO^5$ dissous dégage.....	$C = + 405^{Cal},4$ (Thomsen)
$11(H + Br) = 11(HBr)$ dissous dégage..	$D = + 324^{Cal},5$ (Berthel.)

D'où

$$x = (C + D) - (A + B) = + 17^{Cal},7.$$

La formation thermique de l'hydrure de phosphore solide à partir des éléments est donc accompagnée d'un dégagement de chaleur de

$$+ 17^{Cal},7.$$

Je regrette de n'avoir pu ajouter à ces résultats la chaleur de formation du phosphure liquide PH^2 : la comparaison des trois hydrures PH^3, PH^2, P^2H aurait peut-être fourni des rapprochements intéressants. Mais, s'il est aisé de préparer en grande quantité le phosphure PH^2 selon les procédés indiqués par M. Thenard, il n'est guère facile, en raison de la grande volatilité de ce corps et de ses propriétés inflammables, de le manier dans des conditions telles qu'il puisse fournir l'objet d'une mesure calorimé-

trique. Dans les essais que j'avais entrepris et qui n'ont pas été sans danger, je n'ai pu réussir à conduire une expérience jusqu'au bout : j'ai dû y renoncer.

CHAPITRE III.

CHALEUR DE FORMATION DE L'HYDROGÈNE ARSÉNIÉ.

1. L'hydrogène arsénié employé dans ces expériences a été obtenu par la méthode connue, qui consiste à décomposer par l'acide chlorhydrique l'arséniure de zinc $AsZn^3$. Lorsque cet alliage est convenablement préparé, il fournit un gaz très pur. Celui que j'ai employé contenait moins de 1 pour 100 de résidu non absorbable par le sulfate de cuivre ; ce résidu était de l'hydrogène, dont la présence était du reste sans inconvénient.

J'ai utilisé, pour mesurer la chaleur de formation de l'hydrogène arsénié, la méthode qui a été décrite pour l'hydrogène phosphoré, c'est-à-dire l'action du brome en présence de l'eau :

$$AsH^3 + 8\,Br + 5\,HO = AsO^5 + 8\,HBr.$$

Comme dans le cas de l'hydrogène phosphoré, j'ai dû vérifier d'abord que les produits de cette réaction sont bien ceux qu'indique la formule, et notamment qu'il ne se forme pas d'acide arsénieux. En effectuant, à l'état d'arséniate ammoniaco-magnésien, le dosage d'une même liqueur divisée en deux parties dont l'une a été préalablement oxydée par l'acide nitrique, il est facile de constater la présence de l'acide arsénieux par l'inégalité des deux pesées d'arséniate ammoniaco-magnésien ; mais on évite l'acide arsénieux en employant un grand excès de brome et en faisant arriver le gaz par bulles très petites.

2. L'appareil employé est exactement le même que pour l'hydrogène phosphoré. L'hydrogène arsénié, pur et sec, est déplacé par un courant de mercure et conduit par un

tube très effilé au milieu d'une couche de brome sous l'eau, contenue dans un tube de verre mince immergé dans le calorimètre. La réaction est ici plus régulière qu'avec le phosphure d'hydrogène. En général, aucune trace de gaz n'échappe à l'oxydation, de sorte que le tube peut être complètement fermé.

La détermination de poids du gaz arsénié s'effectue des trois manières suivantes :

1° Pesée directe du tube avant et après l'expérience;

2° Dosage, par une solution titrée d'acide sulfureux, du poids de brome non transformé en acide bromhydrique;

3° Dosage de l'acide arsénique à l'état d'arséniate ammoniaco-magnésien.

Ces expériences étant semblables aux précédentes, je n'en décrirai point ici avec détail. En résumé, l'action du brome sur $1^{éq}$ d'hydrogène arsénié dégage

$$+ 212^{Cal},9,$$

moyenne de cinq essais oscillant entre les limites $+ 209^{Cal},7$ et $+ 215^{Cal},0$.

3. Calculons à présent la chaleur de formation. En prenant comme état final AsO^5 dissous $+ 8\,HBr$ dissous, nous pouvons établir les deux cycles suivants :

Premier cycle.

$As + H^3 = AsH^3$ gaz dégage.....	x
$5(H + O) = 5(HO)$ liquide dégage....	$A = + 172^{Cal},5$
$AsH^3 + 8\,Br$ dégage.....	$B = + 212^{Cal},9$

Second cycle.

$As + O^5 = AsO^5$ dissous dégage ...	$C = + 112^{Cal},7$ (Thomsen)
$8(H + Br) = 8(HBr)$ diss. dégage.	$D = + 236^{Cal},0$ (Berthel.)

D'où

$$x = - 36^{Cal},7.$$

La chaleur de formation de l'hydrogène arsénié à partir

des éléments est donc représentée par une absorption de $-36^{Cal},7$.

CONSIDÉRATIONS SUR LES TROIS HYDRURES AsH^3, PH^3, AzH^3.

1. On connaît les analogies chimiques que présentent entre eux le gaz ammoniac, l'hydrogène phosphoré et l'hydrogène arsénié, analogies dont je fournirai plus loin un nouvel exemple en décrivant la formation du chlorhydrate d'hydrogène phosphoré. Ces trois corps, si rapprochés par quelques-unes de leurs propriétés, par leurs formules et leurs condensations identiques, présentent, au point de vue de leurs chaleurs de formation, des différences marquées; nous allons les étudier sous ce rapport et comparer leurs stabilités réciproques et leurs affinités pour les différents éléments.

Les chaleurs de formation de nos trois hydrures, à partir des éléments, sont les suivantes :

$$Az + H^3 = AzH^3 \text{ gaz dégage} \ldots\ldots + 12^{Cal},2 \text{ (1)}$$
$$P + H^3 = PH^3 \text{ dégage} \ldots\ldots\ldots + 11^{Cal},6$$
$$As + H^3 = AsH^3 \text{ absorbe} \ldots\ldots\ldots - 36^{Cal},7$$

2. *Action de la chaleur.* — La chaleur produit sur les trois hydrures des effets conformes à leurs stabilités indiquées par les chaleurs de formation.

L'ammoniaque, en effet, n'est décomposée en ses éléments que vers le rouge, réaction que facilite la présence de certains métaux. L'hydrogène phosphoré ne résiste qu'à une température moins élevée. L'hydrogène arsénié, enfin, est très facilement détruit par l'action de la chaleur, et c'est là,

(1) J'emprunte ce nombre aux recherches toutes récentes de M. Berthelot (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. LXXXIX, p. 882), recherches par lesquelles la chaleur de formation du gaz ammoniac se trouve modifiée d'une manière capitale : la valeur précédemment adoptée d'après les travaux de MM. Favre et Thomsen était de $+26^{Cal},4$.

comme on sait, une de ses propriétés les plus fréquemment utilisées dans la recherche de l'arsenic. D'autre part, sans le concours de la chaleur, l'hydrogène arsénié paraît se détruire spontanément, dans les vases de verre où on le conserve, sous l'influence de la lumière ou même dans l'obscurité, ainsi qu'il résulte d'expériences inédites de M. Berthelot [1]. Aucune décomposition de ce genre n'a lieu ni avec le gaz ammoniac ni avec l'hydrogène phosphoré pur.

3. *Action de l'étincelle et de l'effluve électrique.* — La décomposition des trois hydrures par l'étincelle électrique est intéressante à comparer avec leur chaleur de formation.

Le plus stable des trois, le gaz ammoniac, formé avec un dégagement de $+12^{Cal},2$, est aussi celui que les agents électriques détruisent avec le moins de facilité, tandis que dans un temps très court l'hydrogène arsénié, gaz formé avec absorption de chaleur, est aisément scindé en ses éléments ; entrons, à ce sujet, dans quelques détails plus précis.

On sait depuis longtemps que le gaz ammoniac est dédoublé par l'étincelle en azote et hydrogène ; cependant, quelle que soit la durée de l'expérience, il reste toujours une dose d'ammoniaque non détruite, dose que l'on ne peut guère apprécier par des différences de volume, mais dont l'existence est démontrée nettement si l'on introduit quelques bulles d'acide chlorhydrique, réaction d'une sensibilité extraordinaire (M. H. Sainte-Claire Deville). D'autre part, Morren a signalé le premier (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences,* t. LXVIII, p. 342) la formation d'une trace d'ammoniaque par l'étincelle élec-

---

[1] Certains auteurs considèrent comme hydrure solide le dépôt noir qui se produit dans les flacons où l'on a conservé longtemps de l'hydrogène arsénié.

trique dans un mélange d'azote et d'hydrogène, et cette quantité finit par devenir considérable si l'on a soin d'opérer en présence d'un acide de telle sorte que le gaz ammoniac formé soit au fur et à mesure éliminé du champ de la réaction ; il résulte donc très nettement de ces faits que l'étincelle détruit le gaz ammoniac, mais seulement jusqu'à une certaine limite très voisine de la décomposition totale.

L'effluve électrique détermine des effets analogues, d'après les expériences de MM. Chabrier et Thenard et d'après celles de M. Berthelot, mais la limite est différente : au lieu de quelques cent-millièmes, la quantité de gaz ammoniac formé dans un mélange d'azote et d'hydrogène et la quantité détruite dans le gaz ammoniac s'élève à environ 3 centièmes.

Pour l'hydrogène phosphoré, la destruction par l'étincelle est beaucoup plus rapide ; on voit apparaître immédiatement un abondant dépôt rouge. Le volume augmente de moitié. Voici, par exemple, une expérience ayant duré quinze minutes [(étincelles d'environ $0^{m},03$, produites par une bobine munie d'un condensateur) :

PH^3, volume primitif.....	$18^{cc},2$
» après l'étincelle.....	$27^{cc},1$

Le résidu gazeux n'est plus absorbé par le chlorure cuivreux en solution chlorhydrique ; il brûle avec tous les caractères de l'hydrogène pur, sans produire des fumées blanches d'acide phosphorique, en formant sur les parois de l'éprouvette une condensation de vapeur d'eau non acide au tournesol. On peut donc admettre que le gaz a été détruit par l'étincelle, sans qu'il y ait à la réaction aucune limite appréciable par nos réactifs. Ajoutons que le dépôt formé sur les parois de l'eudiomètre est constitué par un mélange de phosphore rouge et de phosphore ordinaire, que j'ai pu séparer par le sulfure de carbone.

L'effluve donne lieu avec l'hydrogène phosphoré à des

phénomènes tout différents. M. Berthelot a déjà signalé la décomposition de ce gaz en hydrogène et phosphure solide selon la réaction

$$2\,PH^3 = 5\,H + P^2H.$$

J'ai répété cette expérience [1], et j'ai trouvé en effet qu'une effluve puissante prolongée pendant douze heures ne sépare point tout l'hydrogène contenu dans le gaz ; j'ai obtenu par exemple, entre le volume de gaz restant (hydrogène pur) et le volume primitif, le rapport

$$\frac{1}{1,28}.$$

La décomposition

$$\underbrace{2\,PH^3}_{8^{vol}} = \underbrace{5\,H}_{10^{vol}} + P^2H$$

exigerait le chiffre $\frac{1}{1,25}$.

Traité par le sulfure de carbone, le dépôt fixé sur l'intérieur de l'éprouvette et sur l'extérieur du tube servant d'armature interne n'a pas fourni de phosphore ordinaire ; mais il me paraît probable qu'il se forme une trace de phosphore rouge, ce qui expliquerait le léger excès d'hydrogène observé.

Ainsi que les autres gaz formés avec absorption de chaleur, l'hydrogène arsénié est très rapidement détruit par l'étincelle. Comme dans l'acide iodhydrique et l'hydrogène sélénié, une seule étincelle suffit pour provoquer un abondant dépôt du métalloïde ; au bout de quelques instants, le volume est augmenté de moitié ; le gaz restant n'a plus l'odeur de l'hydrogène arsénié, n'est plus absorbé par le sulfate de cuivre, brûle enfin avec les caractères de l'hy-

---

[1] Appareils de M. Berthelot pour l'effluve électrique (*Annales de Chimie et de Physique*, 5e série, t. X, p. 75).

drogène pur sans fournir de vapeurs blanches d'acide arsénieux.

J'ai également soumis l'hydrogène arsénié à l'effluve électrique : il paraît donner, dans ces conditions, un hydrure solide noir, analogue à celui que fournit l'hydrogène phosphoré. En effet, l'hydrogène ne se retrouve pas en totalité ; ainsi, $20^{cc},4$ de gaz arsénié ont fourni après l'effluve $26^{cc},2$ d'hydrogène pur, au lieu de $30^{cc},6$ qu'exigerait la mise en liberté totale de l'hydrogène. Il y a donc formation d'un hydrure voisin de la formule As^2H. La réaction

$$\underbrace{2\,AsH^3}_{8^{vol}} = As^2H + \underbrace{H^5}_{10^{vol}}$$

exigerait en effet le rapport $\frac{1}{1,25}$ entre le gaz primitif et le gaz résidu : on trouve ici $\frac{1}{1,23}$.

La formation d'hydrures solides d'arsenic a été signalée depuis longtemps du reste dans d'autres réactions [1].

En résumé, les trois gaz PH^3, AsH^3 et AzH^3 sont détruits par l'étincelle et l'effluve avec des degrés divers qui correspondent assez nettement à leurs stabilités et à leurs chaleurs de formation.

4. Comparons maintenant, au point de vue thermique, les trois hydrures avec les chlorures correspondants ; on a pour les chaleurs de formation des trois chlorures liquides :

	Cal		Cal	
$Az + H^3$ dégage.	$+12,2$	$Az + Cl^3 = AzCl^3$ liq. absorbe .	$-38,1$	(Deville et Hautef.)
$P + H^3$ dégage.	$+11,6$	$P + Cl^3 = PCl^3$ liq. dégage....	$+75,8$	(Berthel. et Louguin.)
$As + H^3$ dégage.	$-36,6$	$As + Cl^3 = AsCl^3$ liq. dégage . .	$+69,4$	(Berthelot.)

[1] Gay-Lussac et Thenard, *Décomposition de l'arséniure de potassium par l'eau.* — Davy, *Décomposition de l'eau par la pile avec une électrode d'arsenic.* — Blondlot, *Hydrure solide formé dans l'appareil de Marsh.* — Wiederhold, *Action de l'acide chlorhydrique sur un alliage de zinc et d'arsenic.*

Il y a donc inversion du signe thermique lorsqu'on passe de l'azote à l'arsenic, dans la série des chlorures. Ces nombres sont en rapport avec les propriétés des corps : on sait, en effet, que le chlorure d'azote est éminemment explosif, tandis que les chlorures d'arsenic et d'azote sont des combinaisons stables. La formation thermique de celles-ci dégageant $+75^{Cal},8$ et $+69^{Cal},4$, il suit de là que le chlore devra réagir énergiquement sur les hydrures PH^3 et AsH^3, ce qui a lieu en effet, chaque bulle de chlore déterminant une inflammation ; mais il n'y a pas lieu d'insister davantage sur ce point, les produits de la réaction étant multiples selon les quantités relatives des gaz.

Les mêmes observations s'appliquent aux bromures et aux iodures :

		Cal
$P + Br^3 = PBr^3$ liq. dégage		$+42,6$
$P + I^3 = PI^3$ sol. dégage		$+10,5$
$As + Br^3 = AsBr^3$ liq. dégage		$+47,1$
$As + I^3 = AsI^3$ sol. dégage		$+12,5$

La formation thermique de l'iodure d'azote est, sans nul doute, accompagnée d'une absorption de chaleur; il y a donc ici renversement du signe thermique, de l'azote à l'arsenic, en sens contraire de ce qui a lieu pour les hydrures.

5. Je comparerai enfin les trois hydrures avec les combinaisons oxygénées.

		Cal
$Az + O^3 = AzO^3$ (gaz) absorbe		$-32,8$
$P + O^3 = PO^3$ (dissous) dégage		$+122,1$
$As + O^3 = AsO^3$ (solide) dégage		$+77,3$

D'autre part, pour les composés au maximum d'oxydation, on a

		Cal
$Az + O^5 = AzO^5$ (anhydre et solide) absorbe		$-15,8$
$P + O^5 = PO^5$ (anhydre) dégage		$+181,9$
$As + O^5 = AsO^5$ (anhydre) dégage		$+109,7$

Ainsi, lorsqu'on passe des hydrures aux combinaisons oxygénées, il y a un très grand dégagement de chaleur avec l'hydrogène arsénié, un plus grand encore avec l'hydrogène phosphoré, une absorption avec l'ammoniaque. Les actions de l'oxygène sur les trois gaz sont, en effet, essentiellement différentes, et l'on sait par les expériences classiques que l'oxygène brûle l'hydrogène phosphoré avec la plus grande facilité et que la réaction a lieu à très basse température; l'hydrogène arsénié est aussi combustible et bien plus aisément que le gaz ammoniac, qui brûle en réalité dans l'oxygène, mais non sans quelque difficulté. Des trois hydrures, celui qui est le plus facilement brûlé est l'hydrogène phosphoré; c'est aussi celui qui, par son oxydation, tend vers la formation du composé dégageant le plus de chaleur.

Remarquons enfin la nature différente des produits de ces trois combustions; tandis que l'ammoniaque est purement et simplement scindée en azote libre et eau, les deux autres fournissent des composés oxygénés du métalloïde. Les acides oxygénés AzO^3 ou AzO^4, combinaisons formées avec absorption, ne pourraient, en effet, que difficilement prendre naissance dans ces conditions; aussi observe-t-on seulement dans la combustion de l'ammoniaque la présence d'une trace de vapeur nitreuse.

CHAPITRE IV.

CHALEUR DE FORMATION DE L'HYDROGÈNE SILICIÉ.

1. J'ai préparé l'hydrogène silicié à l'état de pureté par la méthode de MM. Friedel et Ladenburg [1], méthode qui consiste, comme on sait, à transformer le silicichloroforme $SiHCl^3$ en éther siliciformique tribasique, composé cor-

---

[1] *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. XXIII, p. 439.

respondant à l'éther de Kay dans la série éthylique. L'éther siliciformique, sous l'influence du sodium, se dédouble ensuite, en vertu d'une réaction dont le mécanisme n'est pas expliqué, en hydrogène silicié et éther silicique, le sodium restant inaltéré.

$$4[SiH^3(C^4H^4)^3O^6] = SiH^4 + 3[SiO^4, 4HO(C^4H^4)^4].$$

J'ai pu obtenir par cette méthode environ $1^{lit},5$ d'hydrogène silicié, dont j'ai constaté la pureté par l'action d'une solution concentrée de potasse, qui décompose ce gaz en donnant un volume d'hydrogène quadruple du volume primitif.

2. Parmi les réactions qui pourraient se prêter à des mesures thermiques, la décomposition par la potasse est une de celles qui se présentent d'abord à l'esprit. Toutefois, il est facile de constater que cette décomposition, même avec des solutions alcalines tout à fait saturées, est trop lente pour les conditions ordinaires des expériences calorimétriques; par exemple, un courant de gaz silicié dégagé par une pointe très effilée, dans 10^{cc} de potasse saturée, a été décomposé d'une manière si incomplète qu'au bout de douze minutes l'augmentation de poids du tube n'était que de $0^{gr},013$. Les autres alcalis, la baryte notamment, qui décomposent aussi l'hydrogène silicié ne donnent pas de résultats meilleurs.

L'action du brome en présence de l'eau, qui m'a servi pour les hydrures de phosphore et d'arsenic, est, avec l'hydrogène silicié, trop irrégulière et trop tumultueuse. Le gaz, quelquefois non détruit par son passage à travers le brome, s'enflamme et détone dans la vapeur à la partie supérieure des appareils en donnant lieu à de violentes explosions. En outre, il paraît toujours se former une certaine quantité de silicium amorphe, dont l'évaluation exacte serait sans doute difficile.

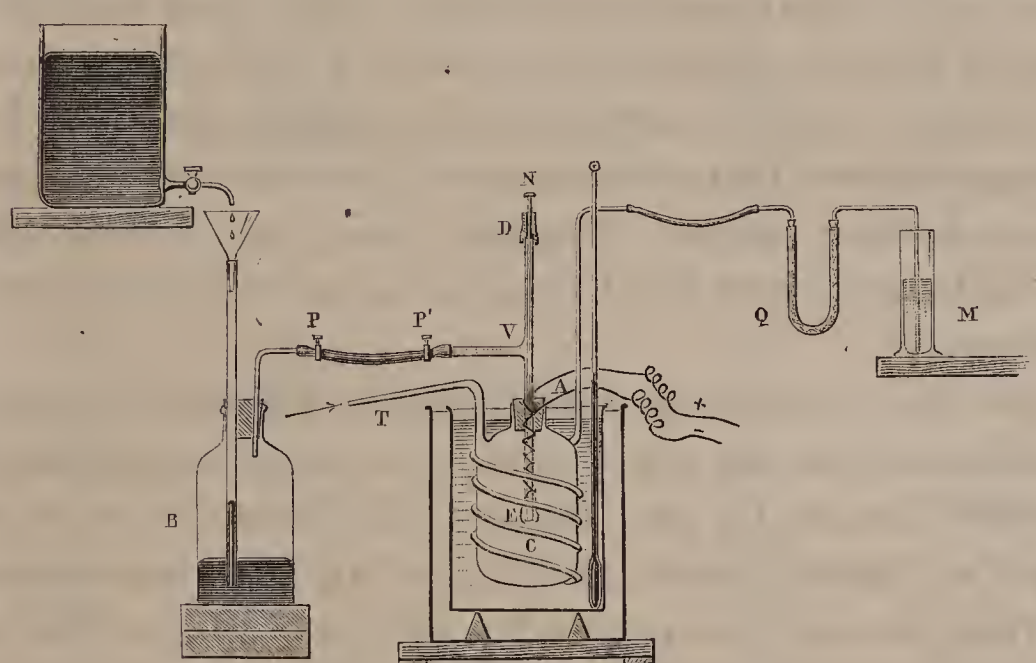
J'ai donc essayé simplement de brûler l'hydrogène silicié

dans l'oxygène libre, au sein d'une chambre à combustion, selon la réaction

$$SiH^4 + 8O = SiO^4 + 4HO.$$

3. La réalisation de cette expérience présente dans la pratique d'assez grandes difficultés, causées, d'une part par l'inflammabilité de l'hydrogène silicié, de l'autre par la formation de silice solide qui obstrue le tube amenant le gaz à l'intérieur de la chambre à combustion.

Fig. 1.



La chambre à combustion C présente la forme qu'a donnée M. Berthelot à ce genre d'appareils. C'est un vase de forme oblongue, portant à sa partie supérieure deux ouvertures : par l'une d'elles T arrive l'oxygène fourni par un gazomètre; par l'autre A est introduit le gaz combustible. A la partie inférieure se trouve soudé un serpentin de longueur suffisante qui enveloppe la chambre et se termine hors du calorimètre.

La chambre à combustion dont j'ai fait usage présentait des dimensions plus restreintes que d'habitude (environ 200^{cc}). Cette condition m'était imposée par la nécessité de n'employer que de faibles volumes de gaz et de

pouvoir immerger la chambre dans un calorimètre de 600^{cc}.

Le gaz contenu dans le flacon B en est déplace par un courant de mercure et arrive dans la chambre par le tube latéral V. Assez souvent, dès que les pinces P et P′ sont desserrées, l'hydrogène silicié s'enflamme spontanément à l'entrée du tube V; pour que cette quantité de gaz brûlé en dehors de la chambre soit insignifiante, le tube adducteur est presque capillaire jusque vers l'extrémité E.

Pour les cas où l'inflammation n'a pas lieu spontanément, j'ai disposé à l'extrémité E du tube deux fils de platine très fins, entre lesquels jaillit l'étincelle d'une très petite bobine de Ruhmkorff, qui ne donne lieu à aucun dégagement de chaleur sensible, comme je l'ai constaté pendant plusieurs minutes. La combustion une fois amorcée, on continue à faire arriver l'oxygène assez rapidement, car $1^{éq}$ SiH^4 consomme $8^{éq}$ O, et l'on en surveille le dégagement en M.

Au bout d'un temps très court, l'extrémité E du tube est obstruée par un dépôt de silice dure qui supprimerait bientôt l'arrivée du gaz. On empêche la formation de ce dépôt en agitant constamment, par un léger mouvement vertical, la tige N de verre plein qui passe à frottement au milieu du tube E, par l'intermédiaire d'une bague de caoutchouc D; c'est la partie délicate de l'opération.

4. La quantité de gaz brûlé se mesure en pesant la chambre avant et après la combustion; on pèse également le tube à ponce sulfurique Q qui est ajusté au serpentin; ce tube ne doit augmenter que de $0^{gr},001$ ou $0^{gr},002$; s'il était nécessaire, on tiendrait compte dans le calcul de la quantité de chaleur enlevée par la vaporisation de l'eau qui s'y serait condensée.

La pesée de la chambre doit être faite avec les précautions ordinaires, en ayant soin notamment de prendre pour tare une chambre de même volume, servant de ballon compensateur.

Voici d'ailleurs le détail d'une expérience :

Somme des masses : eau (470^{cc}), chambre à combustion, thermomètre et calorimètre, 484,2.

	gr
Augmentation de poids de la chambre.....	0,142
» du tube à ponce sulfurique....	0,001
$SiO^4 + 4HO$.....	0,153
SiH^4 brûlé.....	0,051

Minutes.	Températures.		Minutes.	Températures.
15	11,04		42	12,11
16	11,04		43	12,105
17	11,04		44	12,10
»	»		45	12,10
»	»		46	12,095
»	»		47	12,095
34	11,07		48	12,095
35	11,40	Commencement de la combustion.	49	12,09
36	11,60		50	12,085
37	11,96		51	12,085
38	12,09	Fin de la combustion.	52	12,075
39	12,105		53	12,07
40	12,105		54	12,07
41	12,105		55	12,07

La vitesse initiale du réchauffement est, comme on voit, de 0°,0015 par minute. L'expérience a duré trois minutes et le maximum a été atteint cinq minutes environ après la fin de la combustion.

La correction finale du refroidissement est de 0°,0032. J'applique cette correction aux quatre minutes qui suivent la fin de la combustion et aussi à la minute 43 qui suit le maximum réel 12°,11, la vitesse de refroidissement devenant à peu près régulière à partir de cet instant. Les autres minutes sont affectées d'une correction proportionnelle à l'élévation de température, correction déterminée par une

construction graphique des plus simples. En résumé, l'élévation est de $+1^{\circ},04$ et la correction de $+0^{\circ},026$, en tout $+1^{\circ},066$.

Je trouve de cette manière que la chaleur dégagée par la combustion de $1^{éq}$ ($SiH^4 = 32$) est égale à $+323^{Cal},9$.

J'ai effectué par cette méthode un certain nombre d'expériences, dont plusieurs ont dû être rejetées pour divers motifs : il est arrivé par exemple que, l'oxygène étant en quantité insuffisante, l'hydrogène silicié ne se transformait pas intégralement en silice : une partie du silicium se déposait sans être oxydée. J'ai écarté également les essais où le tube à ponce sulfurique avait trop augmenté de poids, ce qui pouvait provenir d'une trop grande rapidité dans le courant d'oxygène et faire craindre, par suite, quelque perte de chaleur.

J'ai trouvé ainsi les nombres

	Cal
	322,0
	323,9
	327,0
Moyenne...	324,3

L'écart maximum est donc $\frac{1}{65}$ de la valeur totale mesurée. J'insiste sur cette limite de précision, qui est à peu près celle que l'on pouvait espérer atteindre dans une expérience aussi compliquée et où les quantités de matière employées ont été très faibles ; mais on va voir que, si la chaleur de combustion est mesurée avec une approximation suffisante, la chaleur de formation est un peu plus incertaine, puisque ce nombre repose sur des données multiples dont la détermination est peut-être entachée d'erreurs du même ordre.

Égalons en effet les quantités de chaleur développées dans les deux systèmes suivants, conduisant au même état final, silice et eau.

I.	$Si + H^4 = SiH^4$ gaz dégage...	x^{Cal}
	$SiH^4 + 8O$.....	$+ 324,3$
II.	Si (crist.) $+ O^4 = SiO^4$ dégage.	$+ 211,1$ (Troost et Hautef.)
	$4(H + O)$ liq.....	$+ 138,0$

On tire de là, pour la chaleur de formation de l'hydrogène silicié à partir des éléments, la valeur

$$+ 24^{Cal},8.$$

Si l'on part du silicium amorphe, la chaleur de formation de la silice est augmentée de $+ 8^{Cal},1$, d'après les belles expériences de MM. Troost et Hautefeuille, et la chaleur de formation de l'hydrogène silicié devient

$$+ 32^{Cal},9.$$

CHAPITRE V.

SUR LES RÉACTIONS ET PROPRIÉTÉS DE L'HYDROGÈNE SILICIÉ.

1. C'est avec le gaz des marais que l'hydrogène silicié présente le plus d'analogies; nous voyons à présent que ces deux gaz sont formés avec des dégagements de chaleur du même ordre :

$$C^2 + H^4 \text{ dégage } + 22^{Cal} \text{ (Favre et Silbermann).}$$

Indépendamment de l'identité de leur constitution, les analogies chimiques sont nombreuses et la formation du silicichloroforme et des combinaisons organiques du silicium, étudiées par MM. Friedel et Ladenburg, nous en offre de remarquables exemples; je vais décrire quelques observations nouvelles, qui complètent encore la ressemblance entre ces deux gaz.

2. *Liquéfaction.* — L'hydrogène silicié et le formène se comportent d'une manière analogue sous l'influence de

la pression. J'ai en effet comprimé l'hydrogène silicié à 150^{atm} et 200^{atm} dans l'appareil de M. Cailletet. Si la température est supérieure à 0°, il conserve la forme gazeuse; mais, par le froid produit dans la détente, il se résout, dès la pression de 50^{atm}, en un brouillard épais avec un ruissellement de liquide le long des parois du tube. Enfin la liquéfaction réelle peut être effectuée à 100^{atm} environ si le gaz est refroidi à -1°, vers 70^{atm} à la température de -5°, vers 50^{atm} à -11°. Vers zéro, l'hydrogène silicié est donc dans le voisinage de son point critique.

Le gaz des marais, étudié à ce point de vue par M. Cailletet lui-même, se liquéfie avec une facilité moindre, et son point critique est situé à une température inférieure.

3. *Étincelle.* — Entrons aussi dans quelques détails sur l'action de l'étincelle électrique sur l'hydrure de silicium; il n'y a guère lieu, ici, de comparer l'hydrogène silicié au formène, qui, traversé par l'étincelle, donne lieu à une décomposition assez complexe, car il se forme, en même temps qu'un dépôt de charbon, une certaine dose d'acétylène, et par suite des produits dérivés de la polymérisation de ce gaz [1].

L'hydrogène silicié, soumis à de fortes étincelles, est très rapidement détruit en hydrogène et silicium amorphe; j'ai trouvé ainsi que la totalité de l'hydrogène est mise en liberté. Après cent étincelles d'une forte bobine d'induction, 6^{cc} de ce gaz ont fourni $12^{cc},0$. Dans un autre essai où les étincelles ont agi pendant dix minutes, $7^{cc},65$ ont donné exactement $15^{cc},3$. Ce résidu était du reste de l'hydrogène pur, brûlant sans dépôt de silice, ne déposant plus de silicium par l'action de l'étincelle, n'augmentant plus de volume par la potasse; ici la destruction est donc

---

[1] Berthelot, *Essai de Mécanique chimique,* t. II, p. 350.

totale, et, le volume ayant exactement doublé, il ne s'est pas formé d'hydrures intermédiaires.

L'action inverse, c'est-à-dire la combinaison du silicium avec l'hydrogène, ne semble pas se produire, et M. Friedel a constaté que l'arc électrique jaillissant dans une atmosphère d'hydrogène entre deux pointes de silicium ne détermine point la formation de l'hydrure.

4. *Effluve.* — L'effluve électrique à haute tension a fourni quelques observations intéressantes.

Ces expériences ont été réalisées dans les appareils à effluve décrits par M. Berthelot (1), appareils qui consistent en un tube fermé à une extrémité et présentant à sa base inférieure ouverte un renflement d'une certaine capacité. L'armature intérieure est un tube de verre contenant de l'acide sulfurique dilué; l'armature externe est formée par une spirale de feuille de platine collée à la surface du tube extérieur. On peut, à l'aide de cette disposition, introduire, extraire et mesurer avec facilité et précision des volumes de gaz très restreints.

Soumis ainsi à l'effluve électrique, l'hydrogène silicié se détruit en se condensant sur les parois du tube sous forme d'un enduit jaune. En même temps le volume du gaz augmente jusqu'à une limite qui est sensiblement constante. Dans cinq expériences, les rapports entre le volume du gaz primitif et le volume final ont été

$$\frac{1}{1,29}, \quad \frac{1}{1,26}, \quad \frac{1}{1,21}, \quad \frac{1}{1,21}, \quad \frac{1}{1,22},$$

Si l'on examine la nature du gaz restant, on constate que c'est de l'hydrogène pur : en effet, il brûle avec une flamme pâle, sans dépôt de silice, et l'étincelle électrique n'y détermine aucune formation de silicium; enfin, par

(1) *Annales de Chimie et de Physique,* 5e série, t. X, p. 75, et t. XII, p. 463.

la combustion dans l'eudiomètre, il prend exactement $\frac{1}{2}$ volume d'oxygène.

Si l'hydrogène silicié avait été simplement décomposé en ses éléments, il est clair que le volume aurait dû doubler; par suite, les rapports indiqués permettent de calculer aisément la quantité d'hydrogène fixé sur le produit solide qui s'est déposé et la composition de ce dernier.

On arrive ainsi aux formules (Si = 28) :

$$SiH^{1,42},\ SiH^{1,48},\ SiH^{1,58},\ SiH^{1,58},\ SiH^{1,56}.$$

Cette matière solide présente donc une composition constante, les différences observées étant de l'ordre des erreurs d'expérience; cette composition répond à la formule

$$Si^2H^3 \text{ ou un polymère } (n\,Si^2H^3).$$

Ainsi l'hydrogène silicié fournit par l'effluve électrique un sous-hydrure de silicium, produit condensé analogue, par exemple, au crotonylène dans la série des gaz carbonés.

Voici quelques-unes des propriétés de ce corps :

1° La potasse en solution, à froid, en dégage l'hydrogène fixé.

2° Chauffé modérément au contact de l'air, il s'enflamme et brûle en projetant de petites étincelles. L'inflammation a lieu également lorsqu'on frotte la substance avec un corps dur, lorsqu'on essaye, par exemple, de la détacher des tubes où elle est fixée, à l'aide d'une lame de couteau.

3° Projeté dans le chlore, il s'enflamme spontanément.

4° Chauffé avec précaution dans une atmosphère d'hydrogène ou d'azote, ce sous-hydrure se détruit en donnant de l'hydrogène silicié, facile à mettre en évidence soit par sa combustion avec dépôt de silice, soit par son inflam-

mation spontanée à l'air. Si la température est trop élevée, on n'obtient naturellement que de l'hydrogène et du silicium.

5° L'eau n'exerce point d'action, au moins immédiatement, sur ce corps; il est en outre insoluble dans les différents réactifs que j'ai examinés, alcool, éther, benzine, chloroforme, chlorure de silicium et silicichloroforme.

Je ne pousserai pas plus loin l'étude de cette substance, dont il est difficile, par la méthode que j'ai indiquée, d'obtenir des quantités un peu notables; il me suffira d'en avoir montré le mode de formation, qui est d'une assez grande netteté.

Le gaz des marais soumis à l'effluve se comporte d'une façon tout analogue : M. Berthelot a montré, en effet, qu'on obtient ainsi un peu d'acétylène, en même temps qu'il se dégage de l'hydrogène et qu'il se dépose une matière condensée possédant l'odeur de la térébenthine.

Mais l'analogie se poursuit d'une manière beaucoup plus frappante encore si l'on étudie l'action de l'effluve sur un mélange d'azote et d'hydrogène silicié. Le formène, en effet, mélangé d'azote, donne, après l'effluve, de l'hydrogène et un peu de gaz ammoniac; le produit condensé renferme également une petite proportion d'azote fixé : c'est aussi ce qui a lieu avec le gaz silicié. J'ai soumis à l'effluve un mélange contenant :

SiH^4	$9^{cc},15$
Az	$8^{cc},90$

Le résidu gazeux obtenu a été de

$20^{cc},20$,

qui contenaient :

	cc
Hydrogène	11,23
Azote	8,75
Ammoniaque	0,22

La présence de l'ammoniaque dans le gaz, quoique en très petite dose, n'est pas douteuse et a été constatée très nettement par le gaz chlorhydrique.

Quant au produit solide qui présente la composition indiquée plus haut, il a fixé également une très petite quantité d'azote, que l'on peut dégager à l'état d'ammoniaque par l'action de la potasse fondante; dans l'expérience ci-dessus, cette quantité d'azote fixé s'élève à $0^{cc},15$ (1,6 pour 100 du volume de l'azote).

Ainsi la fixation de l'azote sur l'hydrure de silicium se produit sous l'influence de l'effluve absolument comme avec le gaz des marais, et, de plus, les quantités d'azote, soit fixé, soit transformé en gaz ammoniac, sont des chiffres du même ordre dans les deux cas; il y a lieu de rapprocher ces faits de la chaleur de formation, presque identique, des deux gaz.

6. *Chaleur.* — L'action de la chaleur sur l'hydrogène silicié détermine, comme on sait, la formation d'un dépôt de silicium et la mise en liberté de l'hydrogène. Je me suis assuré qu'en chauffant sans précaution presque jusqu'au rouge sombre on détruit entièrement le gaz, qui double alors de volume. La décomposition est donc des plus simples.

Toutefois, on pouvait penser qu'une température plus ménagée permettrait peut-être d'obtenir des hydrures intermédiaires, de même qu'on obtient des hydrogènes carbonés divers lorsqu'on fait passer le gaz des marais à travers un tube chauffé.

J'ai donc déterminé d'abord la température à laquelle l'hydrogène silicié commence à se décomposer. Cette température a été observée au thermomètre à air de M. Berthelot; le tube contenant l'hydrogène silicié était chauffé dans un bain d'alliage. C'est à 400° que la décomposition commence, mais, dans ces conditions, il ne se forme pas d'hydrure; il est facile de s'en assurer en analysant par la

potasse le gaz contenu dans le tube : le tiers de l'augmentation de volume produite par la potasse correspond à de l'hydrogène silicié non décomposé, la moitié de l'hydrogène libre représente l'hydrogène silicié détruit; s'il n'y a pas d'hydrure solide formé, la somme de ces deux volumes doit représenter le volume du tube. Voici deux expériences dans lesquelles la température de 400° a été maintenue à peu près constante pendant un quart d'heure et pendant une heure :

I. — *Un quart d'heure à* 400°.

	cc
Volume du gaz primitif	4,75
Après l'action de la chaleur	5,15
Après l'action de la potasse	17,5

D'où

Hydrogène libre	1,03
SiH^4 détruit	0,5
SiH^4 non détruit	4,12

II. — *Une heure à* 400°.

Volume du gaz primitif	4,40
Après l'action de la chaleur	7,7
Après l'action de la potasse	10,7

D'où

Hydrogène libre	6,7
SiH^4 détruit	3,35
SiH^4 non détruit	1,0

Après un quart d'heure, la décomposition est donc déjà très notable; après une heure, elle est presque totale, mais dans aucun cas il n'y a eu formation d'un hydrure solide.

Il résulte donc de ces essais que l'hydrogène silicié ré-

siste presque autant que le gaz carboné correspondant, mais que la décomposition s'effectue plus simplement, par la mise en liberté des deux éléments.

7. Comparons les quantités de chaleur développées dans la formation des diverses combinaisons du silicium avec les métalloïdes. On a :

Si (sil. crist.)	$+ O^4$	$= SiO^4$ sol. dégage.	$+ 211,1^{Cal}$	(Troost et Hautef.)
Si	$+ Cl^4$ gaz	$= SiCl^4$ liq.	$+ 149,3$	(Berthel.)
Si	$+ Br^4$ gaz	$= SiBr^4$ liq.	$+ 112,3$	(Berthel.)
Si	$+ I^4$	$= SiI^4$ sol	$+ 49,9$	(Berthel.)
Si	$+ H^4$	$= SiH^4$ gaz	$+ 24,8$	

Les chaleurs de combinaison vont donc en diminuant quand on passe de la combinaison oxygénée à la série du chlore et de celle-ci à l'hydrure. C'est en effet l'ordre des stabilités chimiques de ces corps. La silice est l'une des substances les plus fixes qui existent. Les composés halogènes se détruisent avec plus ou moins de facilité, selon leurs chaleurs de formation. Ainsi, d'après M. Friedel, la vapeur d'iodure de silicium prend feu à l'air; de même le bromure de silicium, chauffé dans une atmosphère d'oxygène, laisse dégager du brome (Berthelot). Enfin, dans le chlorure lui-même, le chlore est déplacé par l'oxygène, quoique avec moins de facilité, et MM. Troost et Hautefeuille ont observé la formation d'oxychlorures divers quand on chauffe la vapeur de chlorure de silicium mélangée d'oxygène.

L'affinité de l'hydrure de silicium pour l'oxygène doit être, d'après sa chaleur de formation, beaucoup plus considérable que celle de l'iodure même. Tout le monde sait, en effet, que ce gaz s'enflamme spontanément à l'air dans un grand nombre de cas, notamment, comme le fait observer M. Friedel, quand on diminue la pression d'un mélange d'oxygène et de gaz silicié. Ces faits s'expliquent très

bien, étant donnée l'énorme quantité de chaleur dégagée dans la substitution de O^4 à H^4.

CHAPITRE VI.

CHALEUR DE FORMATION DE L'ÉTHER SILICIQUE.

Un certain nombre d'éthers ont été étudiés par M. Berthelot au point de vue thermique; leurs chaleurs de formation, envisagées à partir de la réaction

Alcool étendu + acide étendu = éther pur + eau,

sont représentées par des absorptions comprises entre -2^{Cal} et -5^{Cal}; ces nombres sont très voisins les uns des autres. Une absorption un peu plus considérable accompagne la formation de l'éther oxalique, qui dérive de $2^{éq}$ d'alcools. Cette différence deviendrait-elle encore plus notable pour un éther renfermant un plus grand nombre de radicaux alcooliques? Y a-t-il, en un mot, un lien quelconque entre le nombre des équivalents d'alcool et la chaleur de formation? C'est le point que je me suis proposé d'éclaircir en mesurant la chaleur de formation de l'éther silicique ordinaire renfermant $4^{éq}$ d'alcool.

Ces mesures ont pu être effectuées par deux méthodes, inverses et capables de se contrôler mutuellement. L'une repose sur une réaction analytique, l'autre sur une réaction synthétique : 1° décomposition de l'éther silicique par l'eau; 2° formation de l'éther silicique à partir du chlorure de silicium et de l'alcool absolu.

1. — *Décomposition de l'éther silicique par l'eau.*

1. L'éther silicique normal, bouillant vers 165°, n'est altéré sous l'influence de l'eau que d'une manière assez

lente : en effet, les gouttes d'éther tombent au fond du liquide et s'y recouvrent d'une couche mince de silice qui préserve probablement le reste de la masse ; mais, si l'on agite vivement, la transformation de l'éther finit par être complète. On obtient de la silice et de l'alcool selon la réaction

$$(C^4H^4)^4SiO^4, 4HO + 4H^2O^2 = 4(C^4H^6O^2) + SiO^4, 4HO.$$

Pour mesurer la chaleur dégagée dans cette décomposition, j'ai opéré dans une fiole de verre mince de 800^{cc} servant de calorimètre et placée dans l'enceinte habituelle. Le col de la fiole étant tenu à la main par l'intermédiaire d'une poignée en liège, l'agitation peut être énergique et rapide, condition indispensable sans laquelle l'expérience durerait un temps trop long. La fiole contient 600^{cc} d'eau, quantité suffisante pour dissoudre sensiblement toute la silice formée, si toutefois l'on a soin d'agiter constamment.

La vitesse du réchauffement ou du refroidissement initial étant déterminée, on verse dans la fiole une ampoule pesée contenant l'éther silicique ; les pointes de l'ampoule doivent se briser largement, de sorte que l'éther puisse se répandre aussitôt dans le liquide. On observe alors l'élévation de température et l'on mesure la vitesse du refroidissement.

Voici d'ailleurs le Tableau d'une expérience :

Poids de l'éther employé : $10^{gr},047$.

Valeur en eau des diverses masses (fiole, thermomètre, ampoule, éther silicique, eau) : 635,3.

Pendant la période initiale, on n'a eu aucune variation en dix minutes. Après ce temps, on a fait réagir l'éther ; le maximum a été atteint après quatre minutes.

Minutes.	Températures.		Minutes.	Températures.
	°			°
22	10,745		38	12,295
23	10,745		39	12,29
»	»		40	12,29
29	10,745		41	12,28
30	10,745		42	12,27
31	10,745		43	12,26
32	10,745		44	12,255
33	11,60	Réaction de l'éther silicique.	45	12,25
34	12,18		46	12,245
35	12,24		47	12,24
36	12,285		48	12,235
37	12,295		49	12,23

L'élévation de température est de $1^{\circ},55$. La vitesse de refroidissement devenant à peu près régulière à partir de la minute 40, la correction est appliquée jusqu'à cet instant. On trouve ainsi, tout compte fait, une élévation de $1^{\circ},61$.

La chaleur dégagée par la réaction de $10^{gr},047$ d'éther silicique sur un très grand excès d'eau est donc $1022^{cal},8$, ou pour $1^{éq}$

$$+ 22^{Cal},1.$$

Dans une autre expérience, on a trouvé

$$+ 22^{Cal},1.$$

J'adopterai la moyenne $+ 21^{Cal},6$.

2. Voyons comment on peut de ce nombre déduire la chaleur de formation de l'éther silicique. La réaction :

Éther siliciq. + ex. d'eau = $4^{éq}$ alcool diss. + acide siliciq. diss.,

qui dégage $+ 21^{Cal},6$, exprime en signe contraire la quantité de chaleur absorbée dans la formation de l'éther silicique, à partir de l'alcool étendu et de l'acide silicique dissous; mais il faut d'abord retrancher la quantité de

chaleur correspondant à la dissolution dans l'eau des $4^{éq}$ d'alcool mis en liberté; cette quantité, mesurée par M. Berthelot pour des dissolutions analogues à celles qui sont ici réalisées [1], est la suivante :

$$1^{éq}\,(C^4H^6O^2) + 640\,(H^2O^2) \text{ dégage } + 2^{Cal},54.$$

Pour $4^{éq}$, nous avons donc à retrancher $+ 10^{Cal},16$.

La formation thermique de l'éther silicique absorbe donc

$$-11^{Cal},44.$$

II. — *Réaction du chlorure de silicium sur l'alcool absolu.*

1. L'action du chlorure de silicium sur l'alcool absolu fournit un moyen, moins direct, il est vrai, que le précédent, de mesurer la chaleur de formation de l'éther silicique. On a en effet la réaction

$$\begin{aligned} &SiCl^4 + 4C^4H^6O^2 + \text{excès d'alcool} \\ &= 4HCl \text{ diss. dans l'alcool} + (C^4H^4)^4SiO^4.\ 4HO \text{ diss. dans l'alcool.} \end{aligned}$$

J'ai vérifié d'abord si la réaction a lieu réellement selon cette formule et ne donne point naissance à des produits secondaires.

On pouvait craindre, par exemple, la formation d'une certaine quantité d'éther chlorhydrique : j'ai fait agir un poids connu de chlorure de silicium sur un excès d'alcool absolu dans les proportions des expériences thermiques, et j'ai dosé l'acide chlorhydrique formé à l'état de chlorure d'argent, ce qui se fait aisément si l'on a soin d'ajouter au liquide une assez forte proportion d'acide azotique pour empêcher ultérieurement la précipitation de la silice de

---

[1] Berthelot, *Recherches sur la formation des éthers* (*Annales de Chimie et de Physique*), 5e série, t. IX.

l'éther silicique ; on vérifie en outre que le précipité d'argent est bien du chlorure, en constatant sa solubilité totale dans le cyanure de potassium. J'ai de cette manière retrouvé la quantité théorique d'acide chlorhydrique : ainsi $2^{gr},629$ de chlorure ont fourni $2^{gr},254$ d'acide chlorhydrique au lieu de $2^{gr},257$. La réaction du chlorure de silicium sur l'alcool absolu ne donne donc point naissance, au moins immédiatement, à de l'éther chlorhydrique. M. Berthelot [1] a observé des faits du même ordre avec les chlorures d'acides organiques, qui ne fournissent pas non plus, en réagissant sur l'alcool, d'éther chlorhydrique, du moins pendant un certain temps.

Un point plus important et plus difficile à éclaircir consisterait à savoir si l'éther silicique normal en présence d'un excès d'alcool ne se transforme pas partiellement en éthers polysiliciques; il me paraît cependant peu vraisemblable que cette réaction se passe à froid et dans un temps court : on ne peut d'ailleurs, pour vérifier le fait, avoir recours à la distillation et à l'observation des points d'ébullition. On obtient toujours des résidus volatils à température très élevée quand on distille le produit de l'action du chlorure de silicium sur l'alcool; mais ces éthers polysiliciques ne doivent-ils pas justement prendre naissance par la chaleur ? Quoi qu'il en soit, l'objection qui se présente ici paraît peu fondée; d'ailleurs, on le verra plus loin, il y a concordance suffisante entre les résultats obtenus par cette méthode et par la précédente; en outre, le chiffre qui représente la chaleur dégagée par la dissolution de l'éther silicique dans l'alcool paraît être de l'ordre des simples chaleurs de dissolution et ne pas indiquer de combinaison réelle.

Je vais à présent indiquer dans quelles conditions a été réalisée l'expérience thermique et je passerai en revue les

---

[1] *Annales de Chimie et de Physique*, 5e série, t. IX, p. 343.

diverses données qui entrent dans le calcul, es unes déjà connues, les autres ayant été l'objet d'une étude spéciale.

2. J'ai employé de l'alcool rigoureusement absolu et du chlorure de silicium bouillant à 56°-57° et rectifié sur du mercure pour lui enlever toute trace de chlore.

L'alcool (25^{cc}) était contenu dans un tube de verre mince plongé dans l'eau du calorimètre; il était indispensable que l'acide chlorhydrique formé restât entièrement dissous dans l'excès d'alcool. Aussi, pour éviter une réaction trop brusque, j'ai fait arriver le chlorure de silicium au fond du tube renfermant l'alcool, par l'intermédiaire d'une ampoule à robinet terminée par une longue pointe extrêmement capillaire qui seule plongeait dans l'alcool et qui, en raison de sa faible masse, n'empruntait au système aucune chaleur sensible. La quantité de chlorure de silicium suffisante ayant été introduite, on retirait la boule à robinet, dont on protégeait la pointe par un tube extérieur, et on la pesait pour connaître par différence le poids de chlorure de silicium employé, à 2 ou 3 milligrammes près. Dans ces conditions, aucune trace d'acide chlorhydrique n'échappe à la dissolution, et le tube contenant l'alcool peut être entièrement fermé, ce qui du reste est indispensable pour éviter la décomposition de l'éther silicique par l'humidité.

Les quantités de chlorure de silicium employées ont été, dans deux expériences,

$$2^{gr},629 \quad \text{et} \quad 3^{gr},055.$$

La mesure thermique s'effectue en peu de temps et sans difficultés; j'ai trouvé de cette manière que la chaleur dégagée par la réaction de $1^{éq}$ de chlorure de silicium sur un excès d'alcool (environ $25^{éq}$) est de

$$+ 42^{Cal},3.$$

3. Voici quelles sont les différentes données thermiques

nécessaires à connaître pour déduire du nombre précédent la chaleur de formation de l'éther silicique :

1° La chaleur dégagée par la dissolution de l'éther silicique formé dans l'excès d'alcool ;

2° La chaleur dégagée par la dissolution de $4^{éq}$ d'acide chlorhydrique dans le mélange d'alcool et d'éther silicique ;

3° La chaleur dégagée par la transformation du chlorure de silicium en acide chlorhydrique et silice dissoute.

La première de ces quantités a été déterminée directement. J'ai placé dans un calorimètre clos 100^{cc} d'alcool et une ampoule mince contenant de l'éther silicique. L'ampoule étant brisée au sein de l'alcool, on a immédiatement la chaleur dégagée par la dissolution de l'éther ; j'ai trouvé que $1^{éq}$ d'éther silicique dissous dans $50^{éq}$ d'alcool dégage $+ 1^{Cal},06$ vers 9°.

La chaleur fournie par la dissolution des $4^{éq}$ d'acide chlorhydrique présente dans le calcul une importance beaucoup plus grande, car cette valeur est considérable relativement aux quantités mesurées. Tout d'abord, j'ai cru que, l'excès d'alcool étant assez grand par rapport à l'éther silicique, cette quantité de chaleur ne devait pas sensiblement différer de la chaleur de dissolution de l'acide chlorhydrique dans l'alcool. Or, d'après les expériences de M. Berthelot [1], cette quantité varie assez rapidement selon les proportions respectives d'alcool et d'acide. Ainsi

		Cal
$1^{éq}\,HCl +$	$1^{éq}\,C^4H^6O^2$ dégage.....	$+ 10,6$
$1^{éq}\,HCl +$	$3^{éq}\,C^4H^6O^2$ dégage.....	$+ 13,8$
$1^{éq}\,HCl +$	$300^{éq}\,C^4H^6O^2$ dégage.....	$+ 17,3$

En calculant à l'aide de ces données la chaleur correspondante à des proportions d'acide chlorhydrique et d'alcool analogues à celles qui existaient dans mes expériences,

---

[1] *Annales de Chimie et de Physique*, 5e série, t. XV, p. 229.

je trouvais un nombre voisin de $+ 14^{Cal},9$ ou, pour $4^{éq}$ d'acide, $+ 59^{Cal},6$. Ce chiffre m'ayant paru trop élevé, j'ai pensé que la présence de l'éther silicique dans l'alcool pouvait modifier la chaleur de dissolution de l'acide : c'est ce qu'a montré l'expérience.

J'ai en effet préparé des mélanges d'alcool et d'éther silicique dans lesquels j'ai dissous de l'acide chlorhydrique gazeux en quantité convenable. Les mélanges et des expériences faites avec le chlorure de silicium étaient en moyenne :

	éq
Éther silicique	1
Alcool	28
Acide chlorhydrique	4,1

Les mélanges constitués après coup ont été les suivants :

		éq
I.	Éther silicique	1
	Alcool	28
	Acide chlorhydrique	4,5
		éq
II.	Éther silicique	1
	Alcool	28
	Acide chlorhydrique	3,5

L'alcool et l'éther étaient enfermés dans une bouteille de platine mince, de 75^{cc}, immergée dans le calorimètre et munie d'un bouchon par où passait un tube amenant le gaz chlorhydrique pur; un thermomètre en dixièmes de degré permettait d'évaluer la température intérieure. Tout ce système étant pesé d'avance au milligramme, on mesure le réchauffement initial, puis on fait arriver le gaz chlorhydrique. La dissolution s'opère, et après quelques tâtonnements on arrive, en se guidant sur le thermomètre lui-même, à ne dissoudre que la quantité voulue d'acide. L'augmentation de poids de la bouteille en détermine la proportion exacte.

La chaleur spécifique du liquide intérieur entre pour une faible valeur dans le calcul ; je l'ai déterminée directement dans la bouteille même, après l'expérience de dissolution : j'ai trouvé ainsi, pour le liquide I, la chaleur spécifique

$$0,550 \text{ entre } + 32^\circ \text{ et } + 1^\circ,4,$$

et, pour le liquide II,

$$0,532 \text{ entre } + 32^\circ \text{ et } + 1^\circ.$$

En résumé, la dissolution de $1^{\text{éq}}$ d'acide chlorhydrique dans les mélanges d'alcool et d'éther silicique a fourni les nombres

$$+ 13^{\text{Cal}},4 \quad \text{et} \quad 13^{\text{Cal}},3, \quad \text{ou, pour } 4\,\text{HCl}, \quad + 53^{\text{Cal}},4.$$

Ce chiffre est, comme on le voit, très sensiblement inférieur à la chaleur de dissolution de l'acide chlorhydrique dans l'alcool pur.

Dans le calcul de la chaleur de formation de l'éther silicique entre encore une autre donnée fort importante : c'est la transformation du chlorure de silicium en acide chlorhydrique et silice dissoute. Cette quantité nous est fournie par les expériences de M. Berthelot, qui a étudié la chaleur dégagée par la réaction du chlorure de silicium sur l'eau, en opérant dans des conditions telles que l'acide chlorhydrique et la silice restassent dissous. Il a trouvé (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences* t. LXXXVI, p. 923) que

$$\text{SiCl}^4\,(1\text{ p.}) + \text{eau}\,(140\text{ p.}) \text{ à } 9^\circ \text{ dégage } + 69^{\text{Cal}},0.$$

Cette quantité devra être prise en signe contraire, et, pour ramener l'acide chlorhydrique à l'état gazeux, il faudra ajouter à $-69^{\text{Cal}},0$ la chaleur de dissolution dans l'eau de 4HCl, soit $+69^{\text{Cal}},6$, en sorte que la réaction

thermique

$$SiO^4 \text{ hydr.} + 4HCl = SiCl^4 + \text{eau}$$

se réduit à une quantité très petite $+ 0^{Cal},6$, lorsque l'acide chlorhydrique est ramené à l'état gazeux.

4. On peut, d'après les données précédentes, calculer la chaleur de formation de l'éther silicique par plusieurs méthodes ; voici, par exemple, deux cycles de réactions conduisant au même état final :

Éther silicique dissous dans l'alcool ; acide chlorhydrique dissous dans l'alcool.

Premier cycle.

	Cal
SiO^4 hydr. + 4 HCl diss. = $SiCl^4$ + 4 HO absorbe....	— 69,0
Séparation de 4 HCl gaz dégage.....	+ 69,6
Réaction de $SiCl^4$ sur $26^{éq}$ alcool dégage.....	+ 42,3
Somme.....	+ 42,9

Second cycle.

SiO^4 hydr. + alcool	x
Diss. de l'éther silicique dans l'alcool.....	+ $1^{Cal},06$
Diss. de 4 HCl dans l'alcool mélangé d'éth. siliciq..	+ $53^{Cal},4$
Somme.....	+ 54,06 + x

Nous avons donc pour x la valeur

$$-11^{Cal},56,$$

chiffre suffisamment concordant avec le nombre $-11^{cal},44$, obtenu par la méthode inverse. La chaleur absorbée dans la formation de $1^{éq}$ d'éther silicique est donc égale, en moyenne, à

$$-11^{Cal},5.$$

5. Comparons maintenant, au point de vue thermique, l'éther silicique avec les quelques éthers principaux dont la chaleur de formation nous est connue. J'emprunte aux

recherches de M. Berthelot les résultats suivants, en ayant soin de ramener les nombres à la réaction

Acide étendu + alcool étendu = éther pur + eau,

qui est celle dont nous nous sommes occupé à propos de l'éther silicique :

	Cal
Éther acétique	— 5,0
Éther nitrique	— 3,6
Éther oxalique (2^{éq} d'alcool)	— 6,6
Éther oxalique (pour 1^{éq} d'alcool)	— 3,3

On pourrait ajouter à cette énumération divers autres nombres : je choisis ici les corps les plus nettement comparables à l'éther silicique.

On voit déjà, d'après ce court Tableau, que ces quantités de chaleur sont assez voisines les unes des autres, sauf pour l'éther oxalique, qui renferme 2^{éq} d'alcool. La chaleur absorbée est dans ce cas plus forte, mais, rapportée à un seul équivalent d'alcool, elle devient un nombre du même ordre. Cette relation entre les quantités de chaleur et le nombre des équivalents d'alcool devient beaucoup plus manifeste si l'on considère l'éther silicique qui renferme quatre radicaux alcooliques et qui est formé avec une absorption de — 11^{Cal},5. Il ne faudrait évidemment pas chercher de rapport simple et direct entre la chaleur de formation et le nombre des équivalents d'alcool, cette chaleur absorbée dépendant évidemment aussi de la nature et du groupement des éléments qui entrent dans la molécule. Toutefois, cette disproportion manifeste entre la chaleur de formation de l'éther silicique et celle des éthers dérivés d'acides monobasiques m'a paru intéressante à observer, et c'est là le but que je me suis proposé dans cette étude.

6. *Chaleurs spécifiques et chaleurs de volatilisation du chlorure de silicium et de l'éther silicique.* — J'ai eu l'occasion, dans le cours des recherches précédentes, de mesurer les chaleurs spécifiques et les chaleurs de volatilisation du chlorure de silicium et de l'éther silicique. Bien que la connaissance exacte de ces nombres ne fût pas indispensable pour les calculs de mes expériences, j'ai cru utile de les déterminer avec quelque exactitude.

Les méthodes employées sont celles qui ont été indiquées par M. Berthelot (1).

1° *Chaleur spécifique du chlorure de silicium.* — J'ai opéré sur 70^{gr} de chlorure de silicium, entre les limites $+50°$ et $+12°,5$. L'élévation de température, pour 600^{cc} d'eau, a été de $1°,18$. La correction est fort petite, l'immersion de la bouteille de platine dans l'eau n'ayant duré que trois minutes. J'ai trouvé ainsi les deux nombres

$$\left.\begin{aligned} c &= 0,199 \\ &= 0,200 \end{aligned}\right\} \text{moyenne : } 0,1995.$$

Rapportée à $1^{éq}$ ($SiCl^4 = 170$), cette quantité devient égale à

$$C = 33,9 \quad (2).$$

2° *Chaleur spécifique de l'éther silicique.* — Les mêmes procédés ont été appliqués à l'éther silicique. J'ai opéré sur 43^{gr} de matière, entre les limites $+98°$ et $+15°$. La chaleur spécifique a été trouvée, dans deux expériences :

$$\left.\begin{aligned} c &= 0,425 \\ &= 0,428 \end{aligned}\right\} \text{moyenne : } 0,4265.$$

---

(1) *Annales de Chimie et de Physique,* 5e série, t. XII, et *Essai de Mécanique chimique,* t. I, p. 275 à 300.

(2) Regnault a donné pour la chaleur spécifique du chlorure de silicium le nombre 0,190 (*Annales de Chimie et de Physique,* 3e série, t. XII, p. 349.

Pour 1^{éq} [$SiO^4, 4HO, 4(C^4H^4) = 208$] :

$$C = 88,7.$$

3° *Chaleur de volatilisation du chlorure de silicium.* — La chaleur de volatilisation du chlorure de silicium a été mesurée dans l'appareil imaginé par M. Berthelot. J'en rappellerai la forme en peu de mots. C'est une sorte de petite fiole à fond plat dont le col est fermé au sommet; le fond est traversé par un tube soudé qui monte dans l'intérieur jusque vers le sommet du col et qui, par son extrémité inférieure, s'ajuste à un serpentin plongé dans le calorimètre. Le liquide est contenu dans l'espace annulaire compris entre les parois de la fiole et le tube intérieur; chauffé au moyen d'un bec en couronne, ce liquide monte en vapeur jusqu'au sommet de la fiole et redescend dans le tube intérieur pour se condenser dans le serpentin. Cette sorte de distillation *per descensum* permet d'obtenir une vapeur exempte de gouttelettes liquides entraînées et ayant bien exactement la température de l'ébullition, puisqu'elle est protégée contre le refroidissement par une enveloppe de la vapeur même.

Aucune expérience n'ayant été décrite avec détail par M. Berthelot, peut-être ne sera-t-il pas inutile d'exposer ici une mesure de ce genre, pour donner une idée de la précision de la méthode et des corrections qu'elle comporte.

Somme des masses (eau, 900^{cc}, agitateur mécanique, thermomètre, calorimètre, serpentin de verre) = 911,9.

Poids du chlorure de silicium vaporisé :

1° D'après la pesée de la fiole.....	33^{gr},60
2° D'après la pesée du serpentin.....	33^{gr},61

Minutes.	Températures.	Minutes.	Températures.
16	9°,535 (1)	35	11°,31
17	9,54	36	11,31
18	9,55	37	11,31
19	9,56	38	11,31
20	9,565	39	11,31
21	9,575 (2)	40	11,31
22	9,585	41	11,31
23	9,59	42	11,31
24	9,60 (3)	43	11,305
25	9,70	44	11,305
26	10,04	45	11,305
27	10,60	46	11,30
28	11,18 (4)	47	11,30
29	11,28	48	11,295
30	11,30	49	11,295
31	11,305	50	11,28
32	11,31	51	11,28
33	11,31	52	11,28
34	11,31	53	11,275

L'élévation de température est de 1°,72.

On va voir que les deux corrections de réchauffement et de refroidissement se compensent à peu près.

Pendant la période initiale, l'appareil est réchauffé par le bec de gaz, comme il l'est au moment de l'ébullition; j'appliquerai donc la correction initiale (soit + 0°,008) à la minute 24, à laquelle a commencé la vaporisation. La

(1) Le bec de gaz est allumé depuis quelques instants déjà. (En supprimant toute toile métallique au-dessus du bec, on obtient un échauffement beaucoup plus rapide et l'on diminue très notablement la correction du réchauffement; la toile renvoie en effet beaucoup de chaleur vers le calorimètre : celui-ci est du reste protégé par une planchette de bois où ne sont percés que les trous strictement nécessaires pour le passage de la tige du thermomètre, de l'agitateur, de l'extrémité du serpentin, etc.)

(2) La fiole est mise en place au-dessus du serpentin.

(3) L'ébullition commence.

(4) Le bec de gaz est éteint et la fiole enlevée.

correction finale est plus difficile à évaluer. En effet, le liquide a continué à céder de la chaleur pendant plusieurs minutes et le thermomètre est resté longtemps stationnaire à $11^{\circ},31$; j'applique la correction finale, qui d'ailleurs est extrêmement petite ($0^{\circ},0023$), jusqu'aux minutes 39 ou 40, à partir desquelles le refroidissement commence à suivre une marche régulière. Les minutes intermédiaires subissent ensuite des corrections proportionnelles à l'élévation de température; je trouve ainsi une correction totale de refroidissement égale à

$$+ 0^{\circ},024$$

et une correction de réchauffement de

$$- 0^{\circ},022.$$

Il reste donc à ajouter au nombre observé

$$+ 0^{\circ},002.$$

La quantité de chaleur gagnée par le calorimètre est alors

$$1578^{cal},9.$$

Le calcul s'effectue ensuite comme d'habitude; on a

$$1578^{cal},9 = x \times 33^{\circ},6 + 0,200 \times 33,60 \times (59^{\circ} - 10^{\circ},4);$$

33,60 est le poids du liquide, 0,200 sa chaleur spécifique, ($59^{\circ} - 10^{\circ},4$) la différence entre le point d'ébullition et sa température moyenne dans le calorimètre

On trouve ainsi, pour 1^{gr}, la chaleur de volatilisation

$$37,27;$$

une seconde expérience a donné

$$37,35;$$

moyenne, 37,3, ou, pour $1^{éq}$ (170^{gr}),

$$C = 6,3.$$

Cette chaleur de volatilisation est donc assez voisine de celle de quelques chlorures analogues :

Chlorure stannique	7,6	(Regnault)
» phosphoreux	6,9	»
» arsénieux	8,4	»
» de bore	4,5	(Berthelot)
» de cyanogène	8,3	»

4° *Chaleur de volatilisation de l'éther silicique.* — L'éther employé bouillait à 156° et a été analysé. L'expérience s'effectue sans difficulté comme la précédente. La période de temps nécessaire pour porter le liquide à l'ébullition est seulement un peu plus longue et la correction un peu plus forte, le bec de gaz devant être allumé plus largement, en raison du point d'ébullition élevé du liquide.

J'ai trouvé, pour 1^{gr}, la chaleur de volatilisation

$$33,9 \text{ et } 33,4;$$

moyenne, 33,65, ou, pour $1^{éq}$ (208^{gr}),

$$C = 7,0.$$

Les quelques éthers ou produits analogues dont la chaleur de volatilisation nous est connue fournissent les nombres suivants :

Éther chlorhydrique	6,45	(Regnault)
Éther iodhydrique	7,5	»
Formène perchloré	7,2	»
Chloroforme	7,3	»
Alcool ordinaire	9,8	»

CHAPITRE VII.

SUR LES COMBINAISONS DE L'HYDROGÈNE PHOSPHORÉ AVEC LES HYDRACIDES.

J'ai insisté spécialement, dans un des précédents Chapitres, sur les rapprochements et les différences que présentent au point de vue thermique l'ammoniaque et l'hydrogène phosphoré. Parmi les analogies chimiques de ces deux corps, la plus intéressante est peut-être l'existence des combinaisons de l'hydrogène phosphoré avec les hydracides, combinaisons parallèles aux sels ammoniacaux. Le bromhydrate d'hydrogène phosphoré et l'iodhydrate offrent cependant des différences marquées avec les sels ammoniacaux; j'ai cherché à élucider, par des expériences calorimétriques, quelques points de l'histoire chimique de ces deux corps, et j'ai complété la série de ces composés en décrivant un procédé de préparation du chlorhydrate d'hydrogène phosphoré, inconnu jusqu'à présent.

Iodhydrate d'hydrogène phosphoré.

1. L'iodhydrate d'hydrogène phosphoré employé dans ces expériences a été préparé selon la marche indiquée par Baeyer, qui consiste à décomposer par l'eau le biiodure de phosphore. Le produit ainsi obtenu a été sublimé en gros cristaux. On en a fait l'analyse à la suite de chaque détermination calorimétrique.

L'expérience est des plus simples : on verse dans l'eau du calorimètre un poids connu d'iodhydrate; il se décompose immédiatement en hydrogène phosphoré, qui se dégage, et en acide iodhydrique, qui se dissout :

$$PH^3HI = PH^3 + HI.$$

J'ai vérifié l'exactitude de cette réaction, car, en traitant

par l'eau sur le mercure un poids connu d'iodhydrate, j'ai obtenu la quantité calculée d'hydrogène phosphoré sans trace d'hydrogène, comme il est facile de s'en assurer en absorbant le gaz par le protochlorure de cuivre acide; j'ai constaté, en outre, qu'il n'y a dans le liquide ni acide phosphorique, ni acide phosphoreux.

La réaction calorimétrique ne dure pas une minute; il n'y a donc pas de correction. L'iodhydrate est pesé directement, et cette pesée est contrôlée par un dosage alcalimétrique de l'acide iodhydrique dans une fraction du liquide du calorimètre. On vérifie, de cette manière, que la totalité de l'acide iodhydrique s'est bien dissoute.

Voici trois expériences de ce genre :

I.	PH^4I pesé	$9^{gr},028$
	PH^4I d'après le dosage	9,03
	Somme des masses	503,9

Abaissement de température, $0^{\circ},525$.

On déduit de là, pour la quantité de chaleur absorbée dans la décomposition par l'eau de $1^{éq}(162^{gr})$ de PH^4I,

$$Q = -4^{Cal},7.$$

II.	PH^4I pesé	$18^{gr},06$
	PH^4I d'après le dosage	17,99
	Somme des masses	503,9

Abaissement de température, $-1^{\circ},055$, d'où

$$Q = -4^{Cal},7.$$

III.	PH^4I pesé	$15^{gr},53$
	PH^4I d'après le dosage	15,51
	Somme des masses	503,9

Abaissement de température, $-0^{\circ},91$, d'où

$$Q = -4^{Cal},7.$$

La réaction de $1^{éq}$ de PH^4I sur un très grand excès d'eau est donc accompagnée d'une absorption de

$$-4^{Cal},7.$$

2. Il était à craindre, dans cette manière d'opérer, que le gaz hydrogène phosphoré, légèrement soluble dans l'eau, ne subît une dissolution partielle et n'apportât par là au système une quantité de chaleur inconnue. Au lieu de mesurer cette chaleur de dissolution dans l'eau, opération assez délicate, j'ai éliminé cette cause possible d'erreur en modifiant comme il suit le procédé précédent.

L'iodhydrate, en poids connu, est renfermé dans un large tube de verre mince ou de platine, destiné à servir de chambre de réaction au sein du calorimètre. Ce tube porte à sa partie supérieure un bouchon percé d'un trou où s'ajuste, au moment de l'expérience thermique, une ampoule à robinet munie d'une pointe effilée par laquelle on fait tomber sur l'iodhydrate quelques centimètres cubes d'eau. Latéralement est soudé un serpentin par où s'échappe l'excès de gaz phosphoré. Dans ces conditions, la quantité dissoute est évidemment si minime qu'elle ne saurait avoir aucune influence sur le résultat. Pour ramener la solution d'acide iodhydrique au même état final que dans les expériences précédentes, on mélange le contenu du tube avec l'eau du calorimètre, et l'on n'a à tenir compte, en définitive, que de la chaleur de dissolution de l'acide iodhydrique dans un très grand excès d'eau.

Dans deux essais, où j'ai détruit de cette manière $9^{gr},88$ et $22^{gr},68$ d'iodhydrate, la quantité de chaleur absorbée a été, pour $1^{éq}$ PH^4I,

$$Q = -4^{Cal},77.$$

Ce procédé, un peu plus long que le précédent, est également un peu moins précis. Les résultats obtenus prouvent néanmoins d'une façon nette que la dissolution de l'hydro-

gène phosphoré dans l'eau n'a sur l'effet thermique total aucune influence appréciable.

3. J'ai enfin effectué dans le calorimètre même la synthèse de l'iodhydrate d'hydrogène phosphoré à partir des deux gaz. Cette expérience ne présente point de difficultés, mais n'est pas si précise que la méthode inverse, les quantités de gaz mises en expérience étant forcément très restreintes. Je me suis servi comme chambre de réaction d'un ballon de verre très mince, de 250^{cc}. Le col de ce ballon est un tube étroit et court, où passe à frottement, à travers une bague de caoutchouc, un autre tube plongeant dans l'intérieur. Par ce tube on remplit le ballon de gaz iodhydrique pur et sec, puis on ajuste la bague de caoutchouc et l'on ferme par une pince l'extrémité du tube adducteur. Le ballon est alors plongé dans le calorimètre. Au moment de l'expérience, on laisse pénétrer à l'intérieur un courant de gaz hydrogène phosphoré pur, contenu dans un flacon et déplacé par un courant de mercure; les deux gaz se combinent immédiatement, et le composé solide se dépose sur les parois du ballon, qui, finalement, reste plein d'hydrogène phosphoré. Pour que la condensation ait bien lieu entièrement dans le ballon, il faut que le déplacement du gaz phosphoré par le mercure soit fait très rapidement. Ainsi conduite, l'expérience dure un quart de minute, et le thermomètre atteint son maximum en deux minutes. On retire alors le ballon, on traite son contenu par l'eau, et un dosage alcalimétrique fait connaître le poids de l'iodhydrate ainsi formé par synthèse.

J'ai trouvé ainsi un dégagement de chaleur de

$$+ 24^{Cal},2$$

pour l'union des deux gaz à équivalents égaux, l'élévation de température étant de $0^{o},505$ et le poids de matière formée étant de $1^{gr},389$.

4. Cette seconde méthode nous donne directement la

chaleur de formation du composé à partir des deux gaz $PH^3 + HI$. La décomposition par l'eau nous fournit également ce résultat. En effet, remarquons que la réaction

$$PH^3HI + \text{eau} = PH^3 \text{ gaz} + HI \text{ dissous},$$

qui absorbe $-4^{Cal},7$, représente en signe contraire la chaleur de formation de PH^4I à partir des deux gaz, mais augmentée de la chaleur de dissolution de l'acide iodhydrique dans l'eau. Retranchons cette chaleur de dissolution, qui est de $+19^{Cal},4$ (Berthelot), et changeons de signe. En résumé, la réaction

$$PH^3 \text{ gaz} + HI \text{ gaz} = PH^4I \text{ solide}$$

dégage

$$+24^{Cal},1,$$

nombre concordant avec celui qui a été obtenu par synthèse.

La chaleur de formation à partir des éléments pris dans leur état actuel est facile à déterminer. On a :

$P + H^3$ dégage	$+11^{Cal},6$
$H + I$ dégage	$-6,2$
$PH^3 + HI$ dégage	$+24,1$

La réaction

$$P(\text{sol.}) + H^4 + I \text{ sol.} = PH^4I \text{ sol.}$$

dégage donc

$$+29^{Cal},5.$$

Bromhydrate d'hydrogène phosphoré.

1. On sait que le bromhydrate d'hydrogène phosphoré s'obtient lorsqu'on mélange les deux gaz. Toutefois, il m'a paru peu aisé d'en préparer par ce procédé des quantités suffisantes, à cause de la difficulté de condenser dans des appareils convenables cette matière très volatile et très altérable.

J'ai obtenu d'assez bons résultats en faisant arriver un courant d'hydrogène phosphoré pur (extrait par l'action de la chaleur d'une solution de gaz impur dans le chlorure de cuivre acide) dans une solution saturée et refroidie d'acide bromhydrique. Sitôt que la petite quantité de brome dissous dans l'acide bromhydrique est détruite, le bromhydrate se précipite et peut être ensuite décanté et séché rapidement à la trompe; on l'introduit alors dans de grands tubes que l'on ferme à la lampe après les avoir remplis d'acide carbonique. Une ou deux sublimations lentes au bain-marie, vers 60°, fournissent le bromhydrate en magnifiques cristaux extrêmement brillants lorsqu'ils sont récemment préparés; ces cristaux, plus tard, deviennent opaques en prenant un aspect laiteux à partir d'un point central qui peu à peu envahit toute la masse. Quelquefois cette opacité ne se développe que dans deux directions du cristal.

2. La chaleur de formation du bromhydrate d'hydrogène phosphoré se mesure par les procédés précédemment décrits pour l'iodhydrate, soit en faisant réagir la matière sur l'eau, soit en unissant directement les deux gaz.

L'action d'un très grand excès d'eau sur $1^{éq}$ de PH^4Br m'a fourni les nombres

$$-3^{Cal},04, \quad -3^{Cal},06, \quad -2^{Cal},99;$$

moyenne $3^{Cal},03$.

Les expériences faites avec l'iodhydrate ayant montré que la dissolution de l'hydrogène phosphoré dans l'eau est sans influence appréciable, je n'ai pas répété ces essais avec le bromhydrate.

3. La chaleur dégagée par l'union des deux gaz $PH^3 + HBr$, mesurée comme il a été dit plus haut, a fourni les nombres

$$+21^{Cal} \quad \text{et} \quad +23^{Cal},$$

voisins de ceux obtenus par l'action de l'eau, mais moins

précis, à cause de la faible quantité de matière employée, peut-être aussi à cause de la présence d'une trace de brome dans le gaz bromhydrique.

4. L'action de l'eau sur $1^{éq}$ de bromhydrate absorbant $-3^{Cal},03$, si de ce nombre on retranche la chaleur de dissolution de l'acide bromhydrique dans l'eau, soit $+20^{Cal},0$, on aura en signe contraire la quantité de chaleur dégagée par l'union des deux gaz ; donc

$$PH^3 \text{ gaz} + HBr \text{ gaz} = PH^3HBr \text{ sol. dégage} + 23^{Cal},0.$$

A partir des éléments pris dans leur état actuel, on a

$$P \text{ sol.} + H^4 + Br \text{ liq.} = PH^4Br \text{ sol. dégage} + 44^{Cal},1.$$

5. Comparons les corps dont nous venons d'étudier la formation thermique avec les sels ammoniacaux; j'emprunte à M. Berthelot (¹) les tableaux suivants, relatifs à la formation des sels ammoniacaux, soit à partir de la base et de l'acide gazeux, soit à partir des éléments.

On a :

		Cal
HCl gaz + AzH^3 gaz = AzH^4Cl dégage	+	42,5
HBr gaz + AzH^3 gaz = AzH^4Br dégage	+	45,6
HI gaz + AzH^3 gaz = AzH^4I dégage	+	44,2

A partir des éléments (¹) :

		Cal
Cl gaz + H^4 + Az = AzH^4Cl dégage	+	76,7
Br gaz + H^4 + Az = AzH^4Br dégage	+	70,7
I gaz + H^4 + Az = AzH^4I dégage	+	55,7

(¹) *Essai de Mécanique chimique*, t. I, p. 368.

(²) Les nombres de ce second tableau sont les anciens chiffres diminués de $14^{Cal},5$, différence entre l'ancienne chaleur de formation de l'ammoniaque (+ 26,7) et la nouvelle valeur adoptée aujourd'hui par M. Berthelot (+ 12,2).

D'autre part, mes propres expériences donnent :

$$HBr\ gaz + PH^3\ gaz = PH^4Br \text{ dégage} \ldots\ldots + 23{,}0^{Cal}$$
$$HI\ gaz + PH^3\ gaz = PH^4I \text{ dégage} \ldots\ldots + 24{,}2$$

ou, à partir des éléments :

$$Br\ liq. + H^4 + P\ sol. = PH^4Br \text{ dégage} \ldots\ldots + 44{,}1^{Cal}$$
$$I\ sol. + H^4 + P\ sol. = PH^4I \text{ dégage} \ldots\ldots + 29{,}5$$

(La chaleur de vaporisation du phosphore étant inconnue, nous ne pouvons ici tout ramener à l'état gazeux.)

Les chaleurs de formation des sels ammoniacaux sont donc très notablement supérieures à celles des composés phosphorés correspondants. En fait, ces derniers sont beaucoup plus instables : par exemple, leur action sur l'eau, qui les décompose immédiatement en hydrogène phosphoré et hydracide, est toute différente de ce qui se passe avec les sels ammoniacaux, simplement solubles. La facile décomposition du bromhydrate est mise en relief par ce fait qu'à l'air humide il devient rouge, à cause d'un peu de brome mis en liberté ; cette coloration disparaît si le produit est conservé en vase clos, l'hydrogène phosphoré réagissant sur le brome et régénérant sans doute du bromure de phosphore. Enfin le bromhydrate, manié à l'air, s'enflamme très souvent par suite du dégagement d'hydrogène phosphoré : cela n'a pas lieu avec l'iodhydrate.

C'est aux cyanhydrate et sulfhydrate d'ammoniaque que les combinaisons phosphorées sont le plus directement comparables sous le rapport thermique. En effet :

$$HCy\ gaz + AzH^3 \text{ dégage} \ldots\ldots + 20{,}5^{Cal}$$
$$H^2S^2 + AzH^3 \text{ dégage} \ldots\ldots\ldots + 23{,}0$$

6. *Emploi de* PH^4I *comme agent réducteur.* — Les combinaisons de l'hydrogène phosphoré avec les hydra-

cides se dissocient plus aisément par l'action de la chaleur que les sels ammoniacaux. Parmi ceux-ci, l'iodhydrate est encore assez facilement scindé en ses éléments ; aussi a-t-il été proposé comme agent réducteur, puisqu'il peut, sous un petit volume, contenir une quantité considérable d'acide iodhydrique et être dans certaines circonstances d'un maniement plus commode que les solutions iodhydriques saturées. M. Berthelot a développé avec détail ([1]) les motifs pour lesquels certaines réductions effectuées par les solutions aqueuses d'acide iodhydrique ne peuvent être produites par l'iodhydrate d'ammoniaque; les mêmes considérations s'appliquent à l'iodhydrate d'hydrogène phosphoré, proposé par M. Baeyer comme agent réducteur et employé comme tel dans un certain nombre de réactions organiques. Il faut tenir compte, en effet, quand on calcule les quantités de chaleur mises en jeu dans la réduction que l'on veut effectuer, de la perte d'énergie qui a lieu dans la formation de l'iodhydrate, soit $+24^{Cal},1$; cette perte d'énergie est moindre que pour l'iodhydrate d'ammoniaque, pour lequel elle s'élève à $44^{Cal},2$, et à $35^{Cal},3$ si l'ammoniaque reste dissoute. Avec l'iodhydrate d'hydrogène phosphoré, une action réductrice sera possible s'il y a, par cette action même, un dégagement minimum de $+24^{Cal},1$ pour chaque équivalent d'acide iodhydrique détruit, à moins toutefois que, la réaction ayant lieu à température élevée, il y ait dissociation partielle et réduction par l'acide iodhydrique lui-même.

Sur le chlorhydrate d'hydrogène phosphoré.

1. D'après les liens si étroits qui existent entre les acides chlorhydrique, bromhydrique et iodhydrique, on est conduit à penser que l'acide chlorhydrique doit, comme ses congénères, former avec l'hydrogène phosphoré une

([1]) *Essai de Mécanique chimique,* t. II, p. 513.

combinaison définie parallèle au chlorhydrate d'ammoniaque. J'ajouterai que ce chlorhydrate doit être formé avec dégagement de chaleur et posséder par suite quelque stabilité; en effet, on peut supposer que l'action de l'eau sur ce corps, s'il existait, absorberait une quantité de chaleur voisine de celles qu'on obtient avec l'iodhydrate et le bromhydrate ($-4^{Cal},7$ et $-3^{Cal},0$), ou même une quantité un peu plus petite, c'est-à-dire voisine de zéro. La chaleur de formation à partir des deux gaz $PH^3 + HCl$ s'obtiendrait en retranchant la chaleur de dissolution de l'acide chlorhydrique dans l'eau (soit $+17^{Cal},4$) et en changeant de signe; ainsi l'on aurait un nombre voisin de $+17^{Cal}$. Vraisemblablement le chlorhydrate serait donc formé avec dégagement de chaleur.

Par suite, si ce corps n'a pas été isolé jusqu'ici, c'est sans doute à cause de sa grande volatilité. J'ai donc cherché à l'obtenir soit en refroidissant énergiquement un mélange d'acide chlorhydrique et d'hydrogène phosphoré, soit en comprimant ces deux gaz; ces deux méthodes ont réussi.

2. L'élégant appareil de M. Cailletet m'a fourni un moyen facile de réaliser la formation du chlorhydrate d'hydrogène phosphoré.

Le tube ordinaire de l'appareil Cailletet est rempli, sur le mercure, d'un mélange à volumes égaux d'acide chlorhydrique et d'hydrogène phosphoré pur; il convient d'employer des tubes de diamètre assez large. La courbure inférieure est remplacée par un ajutage mobile, ce qui permet d'introduire facilement le gaz comme dans une éprouvette ordinaire.

En comprimant le mélange, à $+14^{\circ}$, vers 20^{atm}, la combinaison a lieu, et l'on voit apparaître de petits cristaux jaunâtres, très brillants, assez semblables à ceux que fournit le bromhydrate. Par une compression suffisante, les deux gaz disparaissent entièrement si le mélange a été

bien fait, et le tube reste tapissé d'une paroi cristalline, sans trace de liquide.

Si l'on échauffe la partie supérieure du tube en l'enveloppant d'eau tiède, la compression détermine la formation d'une couche liquide : c'est ce qui a lieu dès la température de $+20^{\circ}$. Ce liquide est-il la combinaison même ou un simple mélange des gaz liquéfiés. C'est ce qu'il ne m'a pas été possible d'élucider.

Si on laisse refroidir lentement le tube, l'appareil étant maintenu sans fuite vers 60^{atm} ou 70^{atm}, de manière à obtenir seulement une petite couche de liquide, il vient un moment où la combinaison se forme à l'état cristallin et d'une manière lente; un vide partiel se fait alors dans le tube, et le mercure monte : dans ces conditions, le volume des cristaux peut être assez considérable.

La formation du liquide peut être aussi réalisée sans échauffement extérieur du tube; il suffit de comprimer brusquement. La chaleur dégagée est alors suffisante pour maintenir le tout à l'état liquide pendant quelques instants.

3. Le froid détermine de même la formation du composé solide. Si en effet, avant qu'il y ait aucun dépôt de cristaux, vers 25^{atm} par exemple, on vient à détendre le mélange gazeux, on voit se former, non pas un brouillard comme dans le cas des gaz liquéfiés, mais de petits flocons solides, très légers, qui tombent lentement les uns derrière les autres le long des parois du tube, puis disparaissent. Cette expérience est fort élégante.

4. La même combinaison se produit sous l'influence du froid sans le concours de la pression. J'ai soumis le précédent mélange de gaz, contenu dans un tube ouvert par sa pointe sous une couche de mercure, au froid produit par l'évaporation du chlorure de méthyle liquide traversé par un courant d'air. Le dépôt de cristaux a lieu vers -30°, presque subitement; le mercure monte

alors et remplit la totalité du tube. Peut-être, d'ailleurs, le chlorhydrate d'hydrogène phosphoré existe-t-il réellement à l'état gazeux, à une température moins basse : c'est une question qui pourrait sans doute être éclaircie par des mesures calorimétriques, en faisant dans des conditions convenables la synthèse du composé, mais l'expérience n'a pas encore été réalisée.

5. J'ai tenté d'effectuer par les mêmes procédés les combinaisons de l'hydrogène arsénié avec les hydracides, de l'hydrogène phosphoré avec les acides cyanhydrique et sulfhydrique et avec les fluorures de bore et de silicium. Ces expériences n'ont pas donné de résultats précis, car on n'obtient que des composés liquides, et il est difficile, dans les conditions de l'appareil, de se faire une idée de l'état chimique de ces liquides. Un examen approfondi des pressions et des températures auxquelles se forment les couches liquides avec les gaz isolés d'abord, puis mélangés, conduirait sans doute à quelques conclusions intéressantes. Mais cette question est complexe et réclame de nouvelles études au point de vue chimique et aussi au point de vue physique, la liquéfaction des mélanges de gaz étant jusqu'ici un phénomène fort peu connu.

LE PHÉNOMÈNE DE L'ÉCLAIR DANS LES ESSAIS D'OR ET L'INFLUENCE EXERCÉE SUR CE PHÉNOMÈNE PAR LES MÉTAUX DU GROUPE DU PLATINE ;

PAR M. A.-D. VAN RIEMSDYK,
de la Monnaie royale des Pays-Bas.

Quand on soumet à la coupellation $0^{gr},500$ d'or pur avec 1^{gr} à 2^{gr} de plomb, ou $0^{gr},500$ d'or pur, plus $0^{gr},050$ de cuivre, avec $4^{gr},5$ à 5^{gr} de plomb, à une température ex-

cédant le point de fusion de l'or, et qu'après l'opération on retire le métal encore liquide hors du moufle, il s'écoule un temps relativement considérable, trente à quarante secondes, avant que le bouton soit figé. L'or coupellé, incandescent au moment de quitter le moufle, se refroidit presque au-dessous de la chaleur rouge sans changer d'état. Tout à coup du bouton jaillit une vive lumière d'un vert clair éclatant (éclair), qui diminue sensiblement pendant que le métal se refroidit de nouveau, pour cesser entièrement, après que le métal est devenu fixe.

L'éclair se produit également sans exception et d'une manière très distincte quand on passe à la coupellation 250 Au + 25 Cu (le cuivre est essentiel) + 626 Ag avec 3^{gr} à 3^{gr}, 5 de plomb, composition ordinaire de nos témoins d'essai au quart de gramme pour le titre de 0,900 ou le double quand il s'agit d'essais au demi-gramme.

Pour obtenir de bons résultats, il faut :

1° Que la coupellation se fasse au moins à la température de fusion de l'argent;

2° Que l'alliage d'or et d'argent soit à l'état liquide au moment où l'on retire la coupelle hors du moufle;

3° Que le métal fondu présente une surface polie et tranquille et soit dénué de tout mouvement interne ou superficiel;

4° Que dans le transport de la coupelle en dehors du moufle on évite avec soin d'imprimer à la masse liquide le moindre choc ou mouvement brusque;

5° Que le refroidissement se fasse d'une manière régulière et continue.

Quand ces conditions sont remplies, le métal, chauffé au-dessus de son point de fusion et lumineux au moment où on l'a sorti du moufle, se refroidit sensiblement au-dessous de cette température, sans abandonner l'état liquide. Il descend au-dessous de la chaleur rouge, devient obscur et fait soudainement l'éclair. Ce développement de chaleur

intense échauffe le métal jusqu'à son vrai point de fusion (cerise clair). C'est alors seulement qu'il commence à se solidifier en perdant peu à peu sa chaleur latente de fusion.

L'éclair s'explique parfaitement, je crois, par la *surfusion* à laquelle l'or et son alliage avec le cuivre ou avec l'argent cuivreux sont exposés, quand ils ont subi la coupellation à haute température avec du plomb en excès.

Il existe une température limite, que le métal encore fluide ne peut dépasser, en se refroidissant, sans dégager soudainement toute sa chaleur latente de fusion, dont le point est situé, pour l'or et son alliage avec l'argent, au-dessus de 1000°C. Or, c'est un fait avéré que les corps solides ou fluides, chauffés à ce haut degré de chaleur, émettent une lumière propre et intense, signalée, dans les expériences qui nous occupent, par l'éclair, qui précède par exemple la solidification de l'or coupellé.

On le sait, le phénomène de la surfusion a été observé par Fahrenheit le premier (1724) dans l'*eau*, qu'il a pu refroidir jusqu'à 9°,4 C. sans qu'elle se congelât. Blagden, Gay-Lussac, Despretz, Dufour, Berger, Mohr, Gernez et d'autres savants ont confirmé ce fait remarquable ([1]), qui a été constaté également dans d'autres corps, tels que le soufre, le phosphore, la naphtaline, les acides acétique, sulfurique et phénique, etc. Jusqu'ici les métaux ne paraissent pas avoir été l'objet d'une étude spéciale au point de vue de la surfusion.

Chez Faraday, dans son Mémoire *On regelation* (septembre 1858) ([2]), je trouve les mots suivants : « Acetic acide, sulphur, phosphorus, *many metals,* many solutions may be cooled *below* the congealing temperatur prior to the solidification of the first portions », tandis que, dans

([1]) *Voir* aussi l'article très remarquable de M. J. Jamin dans la *Revue des Deux-Mondes* du 15 février 1879, intitulé *Le verglas du 23 janvier.*

([2]) *Experimental researches in Chemistry and Physics,* p. 379.

les Traités français de Physique de Daguin (1) et de Jamin (2), l'étain seul est mentionné comme pouvant persister à l'état liquide jusqu'à 225°, 5 C., quoique son vrai point de fusion se trouve à 228°.

Les recherches classiques de M. D. Gernez (3) sont du plus grand intérêt pour la question qui nous occupe. Je cite le passage suivant de M. Gernez : « Nous trouvons que certaines solutions sursaturées et tous les *liquides surfondus* peuvent être amenés à cristalliser par un frottement plus ou moins énergique de deux corps solides au sein du liquide; mais, à part cette action mécanique qui n'a aucun effet sur la plupart des solutions sursaturées, la seule cause qui provoque la solidification dans des limites déterminées de température, c'est le contact d'un corps, non pas quelconque, mais rigoureusement isomorphe ou identique avec la matière fondue ou dissoute. »

En effet, au moment où le bouton d'or coupellé, sorti en dehors du moufle et toujours à l'état liquide, s'est refroidi au-dessous de son point normal de solidification, et avant qu'il ait atteint la température limite, que le métal surfondu ne peut dépasser sans changer d'état, quand on touche la masse liquide légèrement avec l'extrémité d'un fil mince d'or pur, l'éclair se produit instantanément et le métal se fige ensuite selon les lois ordinaires de la solidification.

Cette explication du phénomène de l'éclair me paraît plus conforme aux faits observés que l'interprétation de M. Levol, dans son Mémoire de 1845 (4), qui contient cependant beaucoup de faits qui intéressent hautement l'art de l'essayeur.

---

(1) T. I, p. 892; 1855.

(2) T. I, p. 105; 1859.

(3) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. LXIII, p. 217; 1866. — *Revue des Cours scientifiques*, t. IV, p. 224; 1866-67.

(4) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XV, p. 55.

J'ai étudié également l'influence d'un certain nombre de métaux sur la surfusion de l'or coupellé avec du plomb en excès. Il n'est pas inutile de faire observer que l'or pur mis en fusion dans la coupelle *sans addition de plomb* n'est pas sujet à la surfusion; il se solidifie peu à peu, sans produire l'éclair, dès qu'il a atteint par le refroidissement son vrai point de congélation.

Les métaux que j'ai ajoutés à l'or pur sont les suivants : le magnésium, l'aluminium, le zinc, le cadmium, le fer, le nickel, le bismuth, l'étain, l'antimoine, le cuivre, l'argent, le palladium, le platine, l'iridium, le rhodium, le ruthénium, l'osmium, l'osmiure d'iridium (1).

L'addition de quelques millièmes de ces métaux, y compris le platine, ne nuit aucunement à la production de l'éclair dans l'or coupellé ou dans un essai ordinaire composé d'or, d'argent et de cuivre au titre de 0,900. Mais une teneur plus ou moins considérable de l'or et de son alliage avec le cuivre ou avec l'argent cuivreux, en Ir, Rh, Ru, Os ou Osmiure d'iridium, métaux non malléables et réfractaires aux acides comme à la chaleur du groupe du platine, empêche entièrement la tendance du métal passé à la coupelle à garder l'état liquide au-dessous de son point de fusion et à produire l'éclair avant de se solidifier définitivement.

Voici le résultat succinct d'un grand nombre d'expériences.

De la coupellation avec un excès de plomb de Au + Mg (0,011) résulte un bouton liquide qui est encroûté d'un mélange d'oxydes de Pb et de Mg. Nonobstant cette couche anomale, le métal subit un retard de solidification et produit l'éclair d'une manière très-distincte.

Avec Al, Zn, Cd, Fe, Ni, Sn et Sb ajoutés à de l'or pur

(1) Les célèbres fabricants de Londres, MM. Johnson, Matthey et Cie, m'ont procuré des échantillons d'une grande pureté des métaux du groupe du platine.

en quantités n'excédant pas 0,0125, l'éclair apparaît sans exception; les boutons d'or coupellé dans ces conditions présentent l'aspect ordinaire : surface jaune et brillante.

Selon les expériences de Dufay, en 1727, confirmées plus tard par Chaudet (1), le *bismuth* peut remplacer le plomb dans la coupellation. De l'or pur passé à la coupelle avec un excès de bismuth produit l'éclair avec une grande intensité.

Le *cuivre* favorise la surfusion de l'or. Quand on soumet à la coupellation, avec 5^{gr} à 6^{gr} de plomb, $0^{gr},500$ Au avec $0^{gr},050$ Cu, le bouton reste liquide pendant quarante-cinq à cinquante secondes avant de faire l'éclair, tandis que l'or passé à la coupelle sans addition de cuivre se fige déjà après trente à trente-cinq secondes à compter du moment que les coupelles sont sorties en dehors du moufle.

L'*argent* nuit au phénomène de l'éclair dès que son alliage avec l'or contient 0,375 et au delà d'argent. Je m'explique ce fait par la propriété connue de l'argent pur d'absorber à l'état liquide du gaz oxygène, qu'il abandonne avant de se solidifier [rochage (2)], ce qui détruit le repos intérieur exigé dans une masse fondue pour qu'elle se maintienne à l'état de surfusion. Cette résistance de l'argent au phénomène de l'éclair peut être enlevée par l'addition à son alliage avec l'or d'une certaine quantité de cuivre. Quand on soumet à la coupellation avec 3^{gr} de plomb $0^{gr},250$ Au + 25 Cu + 625 Ag (3), la coupelle enlevée du moufle au moment où le bouton bien découvert apparaît avec un vif éclat, l'alliage coupellé présente une persistance anomale de l'état liquide, qui se maintient

---

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, t. VIII, p. 113; 1818.

(2) *Voir* M. Dumas, *Sur la présence de l'oxygène dans l'argent métallique* [*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. LXXXVI, p. 65 (1878); *Annales de Chimie et de Physique*, 5e série, t. XIV, p. 289].

(3) L'essai au quart de gramme de 0,900, composé de métaux purs, ou le double, c'est-à-dire l'essai au demi-gramme.

jusqu'à une température limite de beaucoup inférieure au point de fusion normal dudit alliage. Un éclair soudain met fin à cet état de surfusion, et le bouton se fige en présentant une surface unie d'un blanc mat, avec une légère dépression au sommet. En provoquant, avant que cette température limite soit atteinte, un contact quelconque pendant un seul instant avec une parcelle d'argent solide, l'état de surfusion cesse tout à coup; l'éclair se fait et le bouton se solidifie après.

Le *palladium* et le *platine,* les seuls membres du groupe du platine qui soient malléables, ductiles et solubles dans l'eau régale, n'empêchent aucunement la surfusion et l'éclair dans l'or passé à la coupelle.

J'ai pu ajouter jusqu'à 0,0125 de Pd et même jusqu'à 0,022 de Pt à de l'or pur ou cuivreux et à son alliage avec l'argent cuivreux, sans que le phénomène de l'éclair cessât de se montrer avec une grande intensité.

Mais le cas est bien différent quand il s'agit d'une immixtion des autres métaux du même groupe. Il suffit d'une addition minime d'un ou plusieurs de ces métaux pour que la coupellation avec du plomb en excès produise un métal qui, sorti du moufle à l'état liquide, se solidifie presque aussitôt de la manière ordinaire sans faire l'éclair; toute surfusion a été suspendue.

Avec de l'or cuivreux ou avec un essai ordinaire à 0,900, additionné de quelques traces d'iridium, de rhodium, de ruthénium, d'osmium ou d'osmiure d'iridium [1], on obtient les mêmes résultats : solidification accélérée et normale, absence de l'éclair et production (dans l'essai ordinaire) d'un bouton solide à surface brillante, mais inégale

---

[1] Alliage naturel complexe qui contient toujours de petites quantités de rhodium et de ruthénium (Deville et Wolcott Gibbs) et accompagne souvent les minerais d'or et d'argent en Russie, comme en Amérique et en Australie.

et rugueuse. Les quantités que j'ai mises en expérience ont varié ainsi :

Iridium.....	0,00033	à	0,0255
Rhodium	0,00016		0,0120
Ruthénium.....	0,00027		0,01275
Osmium	0,00042		0,0120
Osmiure d'iridium...	0,00050		0,0045

L'explication de l'absence de l'éclair dans toutes ces expériences doit être cherchée, je crois, dans le fait suivant. L'or et l'argent s'allient parfaitement avec le platine et le palladium ; à l'état fondu, ce sont des alliages homogènes et tout à fait liquides ; le phénomène de la surfusion ne présente pour eux rien d'extraordinaire.

Mais les autres métaux du groupe du platine ne se combinent pas, ou très difficilement, avec l'or ou avec son alliage avec l'argent, fait qui a déjà été observé, il y a bien des années, par Berzélius pour l'osmiure d'iridium. Eh bien, il n'y a qu'à admettre qu'au sein du métal coupellé liquide les parcelles d'iridium, de ruthénium, etc., sont présentes à l'état solide, non combinées, mais isolées, pour se rendre compte, dans le sens de M. Gernez, de l'absence totale de l'éclair, phénomène étroitement lié au retard de solidification que l'or pur ou seulement cuivreux présente après sa coupellation avec du plomb en excès.

Il y a encore une autre raison pour laquelle, dans un grand nombre de cas, ni surfusion ni éclair ne se produisent. Quand on ajoute à un essai ordinaire à 0,900, composé de métaux purs, un peu d'iridium, de ruthénium, d'osmium, etc., et que la coupellation se fait à haute température, on observe dans le bouton liquide, après l'avoir sorti du moufle, un pétillement de bulles gazeuses microscopiques, qui sont probablement de l'acide osmique là où il y avait de l'osmium, ou de l'oxygène dans le cas de l'iridium ou du ruthénium. Cette agitation de la masse fondue

détruit le repos nécessaire aux molécules pour qu'elles puissent persévérer dans l'état de surfusion au-dessous du point normal de la solidification.

J'aborde maintenant l'application utile des résultats qui découlent de ces recherches. Ils indiquent un moyen bien simple, mais très efficace, pour constater dans l'or du commerce (lingots, pièces monnayées, ouvrages d'or, etc.) la présence d'un ou plusieurs métaux du groupe du platine, excepté le platine lui-même et le palladium. On n'a qu'à passer $0^{gr},5$ de l'alliage à la coupelle avec le plomb nécessaire, à la température de fusion de l'or. Si l'essai retiré du moufle à l'état fluide se solidifie presque immédiatement sans éclair, on a le droit de conclure à un mélange d'iridium, de rhodium, de ruthénium, d'osmium ou d'osmiure d'iridium. De même, quand on fait l'essai ordinaire de l'or mis en expérience, pourvu que cet essai contienne les quantités voulues d'argent et de cuivre, après la coupellation, l'alliage se maintiendra à l'état de surfusion et fera l'éclair avant de se figer définitivement : il est tout à fait exempt des métaux sus-nommés.

Mais l'or du commerce, la majorité des lingots qui proviennent des ateliers d'affinage à l'acide sulfurique, la plupart des pièces monnayées contiennent des quantités notables de métaux platiniques, probablement sous la forme d'osmiure d'iridium. L'absence de l'éclair dans les essais, l'aspect brillant et rugueux des boutons, le pétillement du métal liquide avant de se solidifier, en sont la preuve irrécusable, tandis que des témoins, composés d'or, d'argent et de cuivre purs, qui dans notre mode d'essai subissent l'opération dans le moufle, à la fois et dans les conditions mêmes du métal en expérience, produisent des boutons à surface unie et dépolie ayant présenté les phénomènes de surfusion et d'éclair.

D'un alliage d'or qui ne fait pas l'éclair après la coupellation on peut facilement séparer par l'eau régale les métaux

du groupe du platine qui sont insolubles dans cet acide. On les retrouve à l'état d'une poudre noirâtre, mêlée avec du chlorure d'argent, dans le filtre dont on s'est servi pour clarifier la solution de l'or étendue d'eau pure en excès. Par l'ammoniaque bouillante on dissout le chlorure d'argent qui se trouve sur le filtre, et par l'acide sulfureux on précipite l'or de sa solution dans l'eau régale.

Maintenant, il y a deux expériences à faire qui confirment entièrement l'explication que nous avons donnée :

1° Enveloppez $0^{gr},5$ d'or pur dans le filtre séché qui contient les traces d'iridium, etc., et passez-les à la coupelle avec 1^{gr} ou $0^{gr},5$ de plomb. L'absence de surfusion et d'éclair sera la preuve d'une addition d'un métal platinique, insoluble dans l'eau régale.

2° Lavez et séchez l'or divisé provenant de la réduction du chloride, et coupellez $0^{gr},5$ de cet or avec 1^{gr} de plomb. L'éclair se produira avec une grande intensité. Par le départ dans l'eau régale, l'or du commerce a été délivré de sa teneur en iridium, etc.

Le mode d'essai de l'or, si exact quand il s'agit d'alliages qui ne sont composés, hormis l'or, que d'argent et de cuivre, ne mérite plus de confiance dans le cas d'une immixtion palpable de métaux du groupe du platine, insolubles dans l'eau régale.

Ces métaux, mélangés à de l'or ou de l'argent, ne sont pas absorbés dans la coupelle, mais s'oxydent en partie dans le moufle au contact de l'oxygène et du plomb. MM. Deville et Debray [1] l'ont prouvé pour l'iridium et le rhodium ; nous-même nous l'avons constaté chez le ruthénium et l'osmium. Ce dernier métal disparaît tout à fait, à l'état d'acide osmique gazeux, quand on le passe seul à la coupelle avec le plomb nécessaire. Mais se trouve-t-il mélangé à de l'or ou de l'argent, il est impossible de

---

[1] *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LXI, p. 81 ; 1861.

l'en séparer intégralement par cette opération ; il en reste toujours des traces dans le bouton d'essai.

Par le départ usité dans l'acide nitrique (les deux acides), on obtient des cornets qui montrent généralement une surcharge très manifeste, à cause de leur teneur en iridium, etc., insolubles comme l'or dans les acides nitrique ou sulfurique. Ces mêmes cornets, coupellés avec du plomb à un fort degré de chaleur, ne font jamais l'éclair, tandis que les cornets provenant d'un alliage non souillé d'iridium, etc., se maintiennent à l'état de surfusion et ne se figent qu'après un éclair intense. Voilà donc un moyen de contrôle précieux qu'on peut appliquer à chaque essai d'un or du commerce, car l'absence de l'éclair chez les cornets sera la preuve :

1° Que l'alliage primitif contient des traces notables d'osmiure d'iridium ;

2° Que le titre dérivé du poids des cornets sera au-dessus de la vérité, à cause de l'iridium, etc., que le départ dans l'acide nitrique n'a pu enlever.

Par ce moyen d'investigation, je me suis assuré dans un grand nombre d'expériences :

1° Que des quantités minimes (0,0005 et au delà) de *ruthénium* et d'*osmiure d'iridium* (contenant généralement du ruthénium) dans l'alliage primitif accompagnent l'or jusque dans les cornets ;

2° Que la présence d'environ 0,001 d'*iridium* dans l'or à essayer ne nuit aucunement à l'exactitude de l'essai selon le mode ordinaire. Par le départ dans l'acide nitrique, cette teneur en iridium est entraînée avec l'argent. Au delà de 0,001, les cornets se distinguent par l'absence totale de l'éclair et ont une surcharge notable ;

3° Que le *rhodium* peut être ajouté à l'or jusqu'à 0,002 sans qu'il exerce une influence marquée sur le phénomène de l'éclair chez les cornets. Au delà de 0,002 la surfusion et l'éclair ont disparu. Le rhodium est le seul métal du

groupe du platine dont la présence (au delà de 0,0025) soit décelée par une modification marquée dans le procès de la coupellation. L'essai se découvre difficilement à la fin de l'opération, se fige au moment même où on le retire du moufle, et adhère fortement à la coupelle. Le bouton ne possède plus le blanc mat de l'argent, mais acquiert une teinte rose, qui devient rouge, brun ou même noirâtre, quand on augmente la teneur en rhodium;

4° Que l'*osmium* ajouté à de l'or au delà de 0,002 se retrouve en partie dans les cornets provenant d'un alliage d'or contenant de l'osmium. Au-dessous de 0,002, les cornets produisent l'éclair avec beaucoup de netteté. Si la teneur en osmium dépasse 0,002, l'essai éprouve une perte mécanique considérable pendant la coupellation, à cause du dégagement d'acide osmique gazeux, qui entraîne visiblement des gouttelettes de métal fondu en dehors de la coupelle. Il est impossible, dans ces cas, de déterminer, même approximativement, le titre de l'or mis en expérience;

5° Que l'examen des cornets provenant d'essais sur l'or du commerce, lingots ou pièces monnayées d'origine variée, par le moyen que je viens d'indiquer, nous apprend la vérité désolante que beaucoup, sinon la plupart de ces cornets, se distinguent par l'absence totale de l'éclair quand on les passe à la coupelle avec du plomb. Il est évident, d'après ce que nous avons vu plus haut, que tous ces cornets ne donnent jamais le titre exact de l'or qu'on a soumis à l'essai, à cause de la surcharge causée par une teneur en osmiure d'iridium, composé naturel qu'on trouve généralement dans les couches géologiques riches en minerais d'or et d'argent.

Il arrive parfois que, soumettant à la coupellation différentes parties d'une pièce ou d'un lingot d'or, l'éclair se fasse dans l'un des essais et non pas dans les autres sur le même alliage, ce qui s'explique par une souillure locale de l'or par l'iridium ou les autres métaux du groupe du

platine qui ne s'allient pas avec l'or ou l'argent. Comme des grains de sable fin au milieu de la stéarine fondue, les particules d'osmiure d'iridium sont disséminées irrégulièrement au sein de l'or du commerce ; elles ne s'y trouvent pas à l'état de combinaison ou d'alliage, ce qui serait de rigueur pour produire un mélange homogène.

Les procédés en usage tant en Russie qu'en Amérique (1) pour séparer l'osmiure d'iridium de l'or ou de son alliage avec l'argent sont fondés sur la différence des poids spécifiques de l'iridium ou de l'osmiure d'iridium et de l'or ou de son alliage avec l'argent (2), et sur l'incapacité de ces métaux de se combiner entre eux.

On laisse reposer pendant quelque temps la masse fondue, pour que les grains d'osmiure d'iridium se rassemblent au fond des creusets. En décantant avec soin les couches supérieures, il reste dans le creuset un alliage riche en osmiure d'iridium.

Cette méthode me paraît insuffisante pour se procurer de l'or complètement délivré d'iridium, qui se rencontre souvent à l'état de particules microscopiques restant volontiers en suspension au sein d'un milieu qui lui-même possède une grande densité.

Il n'y a que la méthode chimique pour obtenir une séparation parfaite, non pas le procédé ordinaire à l'acide sulfurique, qui n'attaque ni l'or ni les métaux du groupe du platine, mais l'affinage à l'eau régale, qui est employé depuis quelques années avec succès dans les ateliers de MM. Röfler, à Francfort. C'est là que l'or, extrait par l'acide sulfurique bouillant des anciennes pièces de monnaie d'argent allemandes qu'on a retirées de la cir-

---

(1) Dubois, *Bulletin de la Société d'encouragement*, janvier 1856, p. 31. — Wysocki, *Polyt. Journ. de Dingler*, 146, p. 47, — Wolcott Gibbs, *American Journal of Science and Arts*, january 1861.

(2) Densité de l'iridium, 22,38; de l'osmium-iridium, 18,9-21,1, de l'or, 19,3; de l'argent, 10,5.

culation, est redissous dans l'eau régale. De la solution du chlorure aurique clarifiée par le repos et étendue d'un volume considérable d'eau, l'or est précipité à l'état de grande pureté au moyen du chlorure ferreux. Livré au commerce sous le nom de *Frankfurter Scheidegold*, son titre a été trouvé, à la Monnaie d'Utrecht, à 999, 4; passé à la coupelle avec le plomb nécessaire, il se maintient volontiers à l'état de surfusion et fait l'éclair avec un éclat inusité.

En terminant, je fixe l'attention sur la voie nouvelle qui s'ouvre pour l'étude des causes du défaut de malléabilité que l'on rencontre souvent chez l'or monétaire dans une phase particulière de la fabrication. On observe maintes fois que l'alliage monétaire passe très bien par les laminoirs ordinaires, mais que les lames se cassent en divers endroits en traversant la filière (le banc à tirer). Je présume que la cause de ce phénomène tient à une souillure locale de l'or par l'iridium, l'osmiure d'iridium, etc., qui détruit la continuité du métal et le rend aigre partiellement. *L'absence de l'éclair* quand on passe un tel or à la coupelle avec du plomb sera une des preuves de ce que j'avance. J'ai l'intention d'approfondir cette question lorsque la frappe de pièces d'or sera reprise dans les ateliers de notre Monnaie.

J'exprime également le vœu sincère que les grands ateliers d'affinage de l'Europe et de l'Amérique suivent dorénavant l'exemple donné par MM. Rösfler, de Francfort, afin de procurer aux hôtels monétaires des lingots d'or tout à fait exempts d'osmiure d'iridium, car ce composé de deux métaux du groupe du platine compromet fortement la malléabilité et l'homogénéité de l'alliage monétaire et se montre le plus grand ennemi du mode d'essai en vigueur dans nos laboratoires.

ÉLECTROLYSE DE L'ACIDE MALONIQUE;

PAR M. EDME BOURGOIN.

Théoriquement, les malonates alcalins devraient dégager au pôle positif, par une oxydation normale, du méthylène libre :

Réaction fondamentale :

$$C^6H^2Na^2O^8 = \underbrace{Na^2}_{\text{Pôle N.}} + \underbrace{(C^6H^2O^6 + O^2)}_{\text{Pôle P.}};$$

au pôle positif :

$$(C^6H^2O^6 + O^2) = 2C^2O^4 + C^2H^2.$$

Un essai électrolytique a été fait autrefois, mais sans succès, par M. Berthelot. Malgré cet insuccès, et bien qu'il restât peu d'espoir d'obtenir le méthylène libre, j'ai repris cette électrolyse en l'étudiant avec le plus grand soin. Voici pourquoi. J'ai démontré que l'acide succinique ne fournit de l'éthylène que dans des conditions très limitées : électrolyse-t-on une solution concentrée faite avec 2^{mol} de succinate de sodium et 1^{mol} de soude caustique, il ne se dégage pas trace d'éthylène au pôle positif, même lorsque l'expérience est continuée pendant une semaine entière [1]; par contre, ce carbure prend immédiatement naissance dès que l'alcalinité de la liqueur est réduite de moitié.

L'acide malonique a été obtenu en prenant pour point de départ l'acide monochloracétique, en suivant toutefois une marche plus simple que celles qui ont été indiquées jusqu'ici. J'ai préparé, par ce moyen, près de 500^{gr} d'un

[1] *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. XIV, p. 206; 1868.

corps bien cristallisé et parfaitement pur, comme l'indique le dosage suivant.

1^{mol} d'acide sulfurique (98) exigeant pour la saturation $112\,388^{div}$ d'eau de baryte, 0,784 d'acide malonique ont exigé 845^{div}; d'où l'on déduit, pour l'équivalent,

$$\frac{112,388 \times 0,784}{845} = 104,2.$$

La théorie exige 104.

J'ai successivement soumis à l'électrolyse des solutions très concentrées, plus ou moins alcalines, le malonate neutre de sodium et l'acide malonique libre. Voici les résultats obtenus.

I. — Malonate neutre de sodium et alcali.

1° *Solution très alcaline :*

$$2\,C^6H^2Na^2O^8 + NaHO^2.$$

Cette solution concentrée, d'une consistance sirupeuse, s'électrolyse avec une grande difficulté, même avec 4 éléments de Bunsen, grand modèle, alors que les électrodes sont très rapprochées.

Bien que l'opération marche un peu mieux après l'addition d'une petite quantité d'eau, le dégagement gazeux au pôle P se fait toujours très lentement.

L'expérience a été continuée pendant quatre jours. Voici l'analyse du gaz recueilli après vingt-quatre heures :

Gaz positif.....	163,5	$C^2O^4 = 17$
Après l'action de la potasse....	146,5	
» du pyrogallate..	27	$O^2 = 119,5$
» du brome.....	»	
» du chlorure acide	4,5	$C^2O^2 = 22,5$

Le résidu (4,5) était de l'azote provenant de la petite

quantité d'air qui existe dans l'appareil au début de l'expérience.

Le gaz P, privé d'oxygène, n'ayant donné aucune absorption par le brome, ne contient pas de carbures éthyléniques. Ce gaz est simplement formé d'oxygène, d'acide carbonique et d'oxyde de carbone dans les proportions suivantes :

Oxygène	75,2
Acide carbonique	10,7
Oxyde de carbone	14,1

Pendant les premières heures, le gaz ne renferme pas d'acide carbonique, celui-ci étant d'abord retenu par l'alcali libre. Cet acide apparaît ensuite et augmente peu à peu, comme on peut le voir dans l'analyse ci-contre, qui a été effectuée après trois jours d'action :

Gaz positif	189	$C^2O^4 = 76$
Après l'action de la potasse	113	
» du pyrogallate	26,5	$O^2 = 86,5$
» du brome	»	$C^2O^2 = 25,7$
» du chlorure acide	0,8	

D'où l'on déduit :

Oxygène	40,3
Acide carbonique	46
Oxyde de carbone	13,7

Ainsi, dans une solution très alcaline, les éléments de l'acide malonique sont complètement brûlés par l'oxygène en excès, de manière à former de l'acide carbonique et de l'oxyde de carbone, conformément aux équations suivantes :

$$(C^6H^2O^6 + O^2) + O^2 = H^2O^2 + 2\,C^2O^4 + C^2O^2,$$
$$(C^6H^2O^6 + O^2) + 3\,O^2 = H^2O^2 + 3\,C^2O^4.$$

En même temps, une certaine quantité d'acide malonique se reproduit au pôle P.

$$(C^6H^2O^6 + O^2) + H^2O^2 = C^6H^4O^8 + O^2.$$

2° *Solution modérément alcaline :*

$$4\,C^6H^2Na^2O^8 + Na\,HO^2.$$

Comme dans le cas précédent, on ne recueille au pôle P, au commencement de l'expérience, que de l'oxygène mélangé à une petite quantité d'oxyde de carbone ; l'acide carbonique, d'abord retenu par l'alcali libre, apparaît bientôt, comme on peut le voir ci-après :

Gaz positif.....	147,5	$C^2O^4 = 65,5$
Après l'action de la potasse....	82	
» du pyrogallate..	24,5	$O^2 = 56,5$
» du brome.....	»	$C^2O^2 = 24$
» du chlorure acide	1,5	

Ce qui donne pour la composition de ce gaz :

Oxygène.....	38,7
Acide carbonique....	44,8
Oxyde de carbone....	16,5

Voici la composition de ce gaz après quatre jours et après six jours d'électrolyse :

	APRÈS	
	4 jours.	6 jours.
Oxygène.....	55,3	36,2
Acide carbonique...	15	36,9
Oxyde de carbone ..	29,7	26,9

On obtient des résultats analogues en opérant sur des solutions concentrées encore moins alcalines que les précédentes.

II. — Malonate neutre de sodium.

Solution...	positive.....	50^{cc}
	négative.....	50

Ce sel, qui cristallise difficilement, est déliquescent. A la température ordinaire, il donne à l'air une dissolution sirupeuse. Celle qui m'a servi dans mes expériences était très concentrée, 3^{cc} contenant 2,160 de malonate de sodium.

Au début de l'expérience, il ne dégage dans le compartiment P que de l'acide carbonique, et la solution devient fortement acide. On peut conclure de là :

Que la plus grande partie de l'acide malonique se régénère au pôle P par simple hydratation :

$$(C^6H^2O^6 + O^2) + H^2O^2 = C^6H^4O^8 + O^2;$$

Que l'oxygène mis en liberté dans cette réaction est tout d'abord complètement utilisé pour brûler les éléments d'une partie de l'acide anhydre, conformément à l'équation suivante :

$$(C^6H^2O^6 + O^2) + 3\,O^2 = 3\,C^2O^4 + H^2O^2.$$

Bientôt la combustion devient un peu moins parfaite, l'oxyde de carbone et l'oxygène accompagnant l'acide carbonique.

Voici la composition du gaz après vingt-quatre heures :

Gaz positif.....	206	$C^2O^4 = 176$
Après l'action de la potasse....	30	
» du pyrogallate..	10	$O^2 = 20$
» du chlorure acide	0,8	$C^2O^2 = 9,2$

La petite quantité de gaz qui résiste à l'action combinée de la potasse et de l'acide pyrogallique n'est pas absorbable par le brome ; elle brûle avec une flamme bleue. C'est de l'oxyde de carbone.

En négligeant le léger résidu (0,8), qui est de l'azote provenant de quelques traces d'air dont il est difficile de purger complètement l'appareil, on a pour la composition de ce gaz :

Acide carbonique.....	85,8
Oxygène.....	9,7
Oxyde de carbone	4,5

La composition reste sensiblement la même jusqu'à la fin de l'expérience :

	APRÈS	
	4 jours.	6 jours.
Acide carbonique...	83,9	83,8
Oxygène.....	11,7	11,9
Oxyde de carbone ..	4,4	4,3

Après six jours les deux compartiments ont été séparés et chaque liquide a été soumis à l'analyse.

1° *Liquide positif* (acide) :

3cc de la liqueur P ayant exigé pour la saturation $114^{div},5$ d'eau de baryte, on a

$$\text{Acide libre dans } 3^{cc} \frac{104 \times 114,5}{112,388} = 0,106.$$

3cc du même liquide, traités par l'acide sulfurique, ont donné

Sulfate de soude, 1,947; soit, malonate de soude, 2,09.

2° *Liquide négatif* (alcalin) :

1,005 ($S^2H^2O^8$) occupant....	100^{div}
3cc du liquide N ont exigé.....	11^{div}

$$\text{Alcali libre dans } 3^{cc} \frac{80 \times 1,005 \times 11}{98 \times 100} = 0,0902,$$

ce qui répond à

$$S^2Na^2O^8 = 0,160, \quad C^6H^2Na^2O^8 = 0,167.$$

D'autre part, 3^{cc} du liquide N ont donné

$$S^2Na^2O^8 = 2,229, \quad C^6H^2Na^2O^8 = 2,323.$$

Or, 0,0902 de soude ($NaHO^2$) correspondent à une quantité d'acide malonique égale à 0,117. La quantité d'acide malonique détruite au pôle positif, dans 3^{cc}, est donc égale à

$$0,117 - 0,106 = 0,011.$$

Des dosages précédents, on tire les deux conséquences suivantes :

1° Sur la totalité de l'acide malonique mis en liberté au pôle P, $\frac{1}{10}$ seulement est détruit par l'oxygène avec formation d'acide carbonique et d'oxyde de carbone.

2° Les quantités de sel décomposées dans chaque compartiment sont très inégales, le compartiment P s'appauvrissant surtout, conformément à la règle que j'ai formulée autrefois. On a en effet :

$$\text{Perte de sel dans } 3^{cc}. \begin{cases} \text{Au pôle P, } 2,160 - 2,029 = 0,131, \\ \text{» N, } 2,160 - (2,313 - 0,167) = 0,004. \end{cases}$$

Ces déterminations numériques permettent, en outre, de préciser l'action du courant sur une solution neutre de malonate de sodium : il se sépare du sodium, qui va au pôle N, tandis que le reste du sel va au pôle P.

Le métal, à son tour, décompose l'eau à la manière ordinaire, en dégageant de l'hydrogène, alors que les éléments positifs éprouvent deux séries de réactions :

1° L'acide anhydre reproduit au sein de l'eau l'acide malonique.

2° Une petite portion de l'acide est attaquée par l'oxygène pour former de l'acide carbonique, de l'eau et de l'oxyde de carbone :

$$(C^6H^2O^6 + O^2) + 2\,O^2 = 2\,C^2O^4 + C^2O^2 + H^2O^2.$$

L'oxygène tire son origine de deux sources différentes,

savoir, de l'électrolyse directe du malonate et de celle de l'alcali régénéré, dernière action qui rend compte de la préservation du sel dans le compartiment N.

III. — Acide malonique libre.

L'acide malonique est très soluble, car il se dissout dans moins de la moitié de son poids d'eau, à la température ordinaire.

1,927 d'une solution saturée à 15°, ayant exigé 1212^{div} d'eau de baryte pour la saturation, contenaient une quantité d'acide égale à 1,12155 :

$$\frac{104 \times 1212}{112388} = 1,12155.$$

100^{gr} d'eau à 15° dissolvent par conséquent 139,37 d'acide malonique :

$$\frac{1,12155 \times 100}{1,927 - 1,12155} = 139,37.$$

J'ai soumis à l'électrolyse une solution concentrée, de consistance sirupeuse. Le gaz P, qui ne se dégage qu'avec une grande lenteur, est formé d'oxygène mêlé à une petite quantité d'acide carbonique.

Gaz positif	202	$C^2O^4 = 7,5$
Après l'action de la potasse	194,5	
» du pyrogallate	1	$O^2 = 193,5$
Acide carbonique	3,7	
Oxygène	96,3	

Voici maintenant les quantités d'acide contenues dans chaque compartiment, avant et après l'expérience :

1^{cc} solution primitive a exigé pour la saturation 830^{div} de baryte
Acide libre dans 1^{cc} 0,768

1cc solution positive	843div de baryte
Acide libre	0,780
1cc solution négative	811div de baryte
Acide libre	0,750

Ces dosages démontrent que l'acide se concentre régulièrement au pôle P; de plus, on voit qu'il y a une perte réelle d'acide égale à

$$0,768 \times 2 - (0,780 + 0,750) = 0,006.$$

Il ne s'est donc détruit qu'une très faible quantité d'acide, résultat qui s'accorde avec celui qui est fourni par l'analyse gazeuse.

L'acide malonique libre se comporte donc, sous l'influence du courant, à la manière des acides minéraux, la seule différence consistant dans la destruction d'une très petite quantité d'acide sous l'influence de l'oxygène.

En résumé, l'acide malonique présente les caractères suivants :

A l'état libre, il est très stable vis-à-vis du courant et se concentre régulièrement dans le compartiment positif, double caractère qui l'éloigne de son homologue inférieur, l'acide oxalique.

En solution concentrée et alcaline, il ne donne naissance, dans aucun cas, à un carbure d'hydrogène, ce qui le différencie de l'acide succinique.

Ces différences sont telles que, si le méthylène libre n'avait pas échappé jusqu'ici à toutes les recherches, on serait tenté de croire que l'acide malonique de synthèse n'est pas le véritable homologue de l'acide oxalique et de l'acide succinique ordinaire.

ÉTUDES SUR LE ROLE DU NOIR ANIMAL DANS LA FABRICATION DU SUCRE;

PAR M. H. PELLET.

Le jus de betterave carbonaté renferme : 1° du sucre; 2° des sels minéraux et surtout des chlorures et des nitrates; 3° des sels organiques de potasse et de soude; 4° des sels organiques de chaux et quelquefois de la chaux caustique, puis enfin de la potasse et de la soude libres ou carbonatées.

Les nitrates et les chlorures sont peu absorbés par le noir. La chaux caustique est, au contraire, absorbée en grande quantité. Mais le noir absorbe-t-il de la chaux combinée, c'est-à-dire passée à l'état de sel organique sans action sur le tournesol et insensible à l'action de l'acide carbonique?

Nous avons donc institué les expériences suivantes pour étudier cette importante question.

On a préparé les mélanges suivants :

	lit
N° 1. — 50^{cc} de la solution de glucosate (1) + 70^{gr} de sucre ou 200^{cc} de la solution sucrée, + eau pour faire	1
N° 2. — 0^{gr},6 de potasse + eau pour faire	1
N° 3. — 50^{cc} de la solution de glucosate + 200^{cc} de la solution sucrée (2) + 0^{gr},6 de potasse hydratée + eau pour faire	1

(1) On a préparé ce glucosate de chaux en attaquant 100^{gr} de sucre par 1^{gr} d'acide sulfurique au bain-marie pendant quinze heures. On a fait 500^{cc}. Puis 100^{cc} du liquide ont été traités par 10^{gr} de chaux à l'ébullition, pendant un quart d'heure. Après filtration et lavage, l'excès de chaux alcaline a été enlevé par un courant d'acide carbonique. On a filtré et complété 500^{cc}.

(2) Solution sucrée faite avec 350^{gr} de sucre par litre : 200^{cc} = 70^{gr} de sucre.

N° 4. — 200^{cc} solution sucrée + 250^{cc} eau de chaux (¹) + 50^{cc} solution de glucosate + 0^{gr},6 de potasse + eau pour faire..... 1 lit

N° 5. — 200^{cc} solution sucrée + 250^{cc} eau de chaux + eau pour faire..... 1

N° 6. — 250^{cc} eau de chaux, + eau pour faire..... 1

N° 7. — 50^{cc} solution de glucosate + 250^{cc} eau de chaux + eau pour faire..... 1

N° 8. — 50^{cc} solution de glucosate + 250^{cc} eau de chaux + 200^{cc} solution sucrée + eau ponr faire..... 1

N° 9. — 50^{cc} de la solution de glucosate + 250^{cc} eau de chaux + 200^{cc} solution sucrée + 0^{gr},5 de chlorure de potassium pur + 0^{gr},7 de nitrate de potasse pur + eau pour faire..... 1

Ensuite, sur 50^{cc}, on a déterminé le titre alcalin des liqueurs 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9; puis, à l'aide d'une solution de savon, on a dosé la chaux totale dans les n°s 1, 3, 4, 7, 8 et 9, en opérant sur 10^{cc}.

Le noir qui a servi dans nos essais était en grains ordinaires; mais il a été préalablement traité par une solution d'acide chlorhydrique très étendu (2^{cc} ou 3^{cc} par litre); puis des lavages répétés à l'eau distillée et une dessiccation ont fourni un noir sensiblement dépouillé de toutes traces d'alcalinité. 200^{cc} de chacune des solutions ont été traités par 30^{gr} de ce noir (ou 15 pour 100). On a agité, puis chauffé jusqu'à ce que le liquide intérieur marquât 90°-95°. On a agité pendant quelques instants encore et l'on a filtré. On renouvelait sur ces liquides les déterminations du titre alcalin et de la chaux totale, et l'on est arrivé au Tableau suivant :

(¹) Chaux pure en solution dans l'eau distillée : 1000^{cc} = 1^{gr}, 27 de chaux réelle.

Action du noir sur divers mélanges.

NUMÉROS.	AVANT L'ACTION DU NOIR.				APRÈS L'ACTION DU NOIR.				LE NOIR A DONC ABSORBÉ					
	Titre alcalin exprimé en chaux.	CHAUX			Titre alcalin.	CHAUX			Titre alcalin.	CHAUX			SOIT POUR 100	
		alcaline.	à l'état de sel neutre.	totale.		alcaline.	à l'état de sel neutre.	totale.		alcaline.	à l'état de sel.	totale.	de chaux alcaline.	de chaux à l'état de sel.
1	//	//	0,275	0,275	//	//	0,212	0,212	//	//	0,063	0,063	//	23
2	0,24 (1)	//	//	//	0,20 (1)	0,20 (1)	//	//	0,04 (1)	0,04	//	0,040	16,6	//
3	0,230	//	0,275	0,275	0,030	//	0,112 (1)	0,112 (1)	0,20 (1)	0,20 (1)	0,163	0,163	87 (1)	59,2
4	0,530	0,280	0,282	0,562	0,13	//	//	0,200 (2)	//	//	//	//	60 (1)	40
5	0,305	0,305	//	//	0,030	0,030	//	//	0,275	0,275	//	0,275	90	//
6	0,315	0,315	//	//	0,030	0,030	//	//	0,285	0,285	//	0,285	90	//
7	0,305	0,305	0,275	0,580	0,025	0,025	0,237	0,262	0,280	0,280	0,038	//	91	14
8	0,305	0,305	0,275	0,580	0,015	0,015	0,262	0,277	0,290	0,290	0,013	//	95	4,7
9	0,300	0,300	0,275	0,575	0,030	0,030	0,250	0,280	0,270	0,270	0,025	//	91	9

(1) Correspondant à la potasse.

(2) En supposant que le noir ait absorbé comme précédemment 90 pour 100 de la chaux alcaline, on déduit que sur les 0,13 d'alcalinité il reste 0,03 de CaO alcaline, dont 0,1 de potasse; avant il y en avait 0,25 — 0,10, d'où perte 0,15 ou 60 pour 100 de potasse. Quant à la chaux, il en reste au total 0,20. Il en a donc disparu 0,362, sur lesquels 0,250 rapportés à la chaux alcaline ou perte 0,112 de chaux à l'état de sel. Donc, si 0,282 de chaux ont perdu 0,112, il y a eu 40 pour 100 de perte.

On peut remarquer dans ce Tableau :

1° Que la chaux à l'état de sel peut être absorbée dans une certaine proportion par le noir (expérience n° 1) ;

2° Que la potasse est aussi absorbée par le noir (expérience n° 2). Ce chiffre trouvé par nous est le même que la moyenne des résultats indiqués par Walkhoff (t. II, p. 206; 1874);

3° Que la présence de la potasse facilite considérablement l'absorption de la chaux à l'état de sel, en même temps que la potasse est également absorbée en plus grande quantité (expérience n° 3);

4° Que la présence de la chaux alcaline ne modifie pas sensiblement l'action de la potasse au point de vue de l'absorption de la chaux à l'état de sel par le noir (1) (expérience n° 4);

5° Que la chaux alcaline est absorbée en presque totalité et que la présence du sucre ne modifie pas le pouvoir absorbant du noir (expériences n°s 5 et 6);

6° Que, lorsque dans un liquide il existe simultanément de la chaux alcaline et de la chaux à l'état de sel, le noir absorbe toujours la même proportion de chaux alcaline, mais son pouvoir absorbant pour la chaux saline est considérablement diminué (expériences n°s 7, 8 et 9);

7° Que la présence du sucre ou des sels étrangers modifie peu cette absorption ;

8° De ces expériences il est donc facile de conclure l'effet du noir en sucrerie, et, suivant que les jus auront une composition ou une autre, les effets du noir varieront considérablement. Ainsi il est bien évident que, si l'on

(1) Les chiffres ne sont pas identiquement les mêmes, cette expérience ayant été faite après les autres et instituée pour voir l'influence de la chaux alcaline. Il n'est pas douteux que, si elle avait été préparée en moins de temps que les huit autres, les résultats n'aient été concordants. Il suffit de remarquer que le rapport des absorptions 87 à 59 est sensiblement le même que celui de 60 à 40.

veut faire absorber au noir des sels de chaux, le jus devra contenir de la potasse ou de la soude, et c'est ce qui explique pourquoi, dans bien des cas où les jus étaient additionnés de solutions sucrées provenant des traitements de sucrate de chaux, la quantité de sels de chaux diminuait dans les jus d'une manière très notable. En effet, les jus ont toujours une alcalinité due à un léger excès de sels de soude ou de potasse décomposée pendant le lessivage et donnant alors de la soude et de la potasse caustique. On a le même effet avec les jus de diffusion.

Lorsque les jus ne sont alcalins que par de la chaux et qu'il y a des sels de chaux, le noir agit peu sur ces derniers. Tous ces résultats montrent donc pourquoi les observateurs n'ont pas été toujours d'accord, les conditions d'expérimentation n'ayant pas été les mêmes.

Essai de la détermination de l'alcalinité des noirs neufs comparés à l'alcalinité des noirs revivifiés. — Pour doser l'alcalinité des noirs, nous avons pris 50^{gr} de chaque échantillon réduit en poudre. On a mis 100^{gr} d'eau distillée et l'on a fait bouillir. Après décantation, on a renouvelé le volume de l'eau, et ainsi de suite jusqu'à épuisement. Le liquide décanté a été filtré, puis porté à 500^{cc}.

Sur 200^{cc} du liquide filtré on a dosé l'alcalinité en opérant à l'ébullition, l'alcalinité étant due à des carbonates alcalins. On a eu dans ces conditions les chiffres suivants, exprimés en chaux pour 100^{gr} de noir :

	Alcalinité pour 100^{gr} de noir, exprimée en chaux.			
	I.	II.	III.	IV.
	gr	gr	gr	gr
1. Noir neuf.....	0,1600	0,1514	0,1749	0,3960
2. Noir revivifié une fois	0,1020	»	»	»
3. Noir revivifié plus ordinaire.....	0,0597	0,0429	0,0544	0,0429

On peut donc conclure que, en général, pour les conditions ci-dessus de lessivage, le noir neuf doit donner une alcalinité de plus de $0^{gr},150$ (exprimée en chaux) par 100^{gr}, tandis que tous les noirs revivifiés restent au-dessous de $0^{gr},10$ et la moyenne atteint $0^{gr},050$, soit plus de trois fois moins que le noir neuf. Cette alcalinité, constatée dans le noir revivifié plusieurs fois, vient de ce qu'il est difficile de laver complètement le noir des sels solubles qui l'ont souillé, et la calcination laisse de ces sels organiques un produit alcalin.

Or, si l'on fait usage de ce noir alcalin, les résultats sont autres et font croire à des absorptions considérables de sels de chaux.

Ainsi, dans des expériences, nous avons eu les nombres suivants, en traitant par du noir neuf non débarrassé des sels alcalins :

Dans 1 litre	Chaux absorbée pour 100.
1. Sucre, 70^{gr}; liqueur de glucosate, 50^{cc}	39,8
2. Liqueur de glucosate, 50^{cc}	41,6
3. Sucre, 70^{gr}; liqueur de glucosate, 50^{cc}; $0^{gr},5$ de potasse pure	41,6
4. 50^{cc} liqueur de glucosate, 0,5 de potasse	57,5

On voit que l'expérience n° 4 de cette série correspond sensiblement à l'expérience n° 3 de la première série, tandis que les n°s 1, 2 et 3 font voir que la chaux absorbée a été très considérable, par suite de la présence d'une certaine quantité d'alcalis dans le noir neuf. Le sucre a légèrement diminué le pouvoir absorbant du noir alcalin pour la chaux combinée.

SUR LA FERMENTATION ALCOOLIQUE;

PAR M. COCHIN.

Dans la discussion célèbre qui eut lieu récemment devant l'Académie des Sciences au sujet de la fermentation alcoolique, les théories physiologique et chimique se sont de nouveau trouvées en présence. Tandis que pour M. Pasteur l'acte chimique de la fermentation se trouve solidaire de l'organisation des cellules, de leur multiplication ou de leur vie continuée lorsqu'elles ne sont plus en voie de multiplication, pour M. Berthelot cette vie des cellules n'intervient dans la décomposition du sucre que parce qu'elle donne lieu à un produit chimique de la nature des diastases, qui, à lui seul, suffit à provoquer le dédoublement du sucre.

Si M. Pasteur est porté à dire que l'être vivant est le ferment et qu'il détermine la fermentation parce qu'il vit, M. Berthelot est porté à dire que l'être vivant n'est pas le ferment et qu'il ne fait que l'engendrer. Une fois produit, le ferment exerce son action indépendamment de tout acte vital. « L'être organisé produit et multiplie le ferment qui lui correspond au même titre et de la même façon qu'il produit tous les autres principes immédiats chimiquement définis qui le constituent. De là le succès des très importantes expériences de M. Pasteur sur l'ensemencement des ferments, ou plutôt, à mon avis, des êtres organisés qui sécrètent les ferments véritables (1). »

Ainsi s'exprime M. Berthelot.

On ne peut se dissimuler qu'on retrouve ici les tendances de deux écoles, l'une plus vitaliste et l'autre plus chi-

---

(1) BERTHELOT, *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. LXXXIII, p. 9; 1876.

mique. Mais, à vrai dire, l'école chimique est tout aussi vitaliste que sa rivale, puisqu'elle est contrainte d'admettre l'existence de cellules vivantes pour faire le ferment soluble, seule cause, suivant elle, de la fermentation. Au point de vue philosophique, il y a donc quelque puérilité, au moins dans l'espèce, à séparer ces deux écoles. Qu'importe, en effet, que la vie soit absente dans le ferment soluble, si la vie est nécessaire pour donner lieu à ce ferment soluble?

Mais quittons ces idées générales et bornons-nous au point vraiment intéressant dans ce grand débat, qui est de savoir s'il y a réellement formation d'un ferment soluble dans la fermentation alcoolique. « Pour connaître un tel ferment, dit M. Berthelot, il faut savoir l'isoler, c'est-à-dire constater les conditions où le ferment soluble est sécrété suivant une proportion plus grande qu'il n'est consommé ([1]). »

Depuis les travaux de M. Pasteur sur la fermentation alcoolique, on ne peut douter qu'il faille envisager les cellules des diverses levûres alcooliques, dans les fermentations du moût de bière, du moût de raisin et des autres moûts sucrés naturels, comme des productions végétales inférieures, pour la vie desquelles la manifestation du caractère ferment n'a rien de nécessaire. En d'autres termes, la fermentation, quelle que soit son explication véritable, correspondrait à des phénomènes de nutrition accomplis dans des conditions particulières, et, si ces conditions n'étaient pas remplies, la vie pourrait n'en continuer pas moins, mais en dehors de tout acte fermentatif proprement dit. Sans recourir ici à toutes les preuves que M. Pasteur a données de ce principe, qu'il me suffise de rappeler que rien n'est plus variable que les quantités de levûre qui

---

([1]) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. LXXXVII, p. 189; 1878.

prennent naissance pour un même poids de sucre décomposé lorsqu'on fait varier les conditions de la vie et de la fermentation.

On peut faire une application très directe de ces considérations à la solution du problème qui vient de nous occuper. Supposons qu'on se place dans des conditions où de la levûre de bière prendrait naissance sans qu'il y eût de fermentation possible, par exemple en dehors de la présence d'un sucre fermentescible. Dans ce cas, la levûre produirait tous les principes immédiats définis qui la constituent, et entre autres le ferment alcoolique soluble, et cette fois, comme il n'y aurait pas de sucre à décomposer, ce ferment soluble resterait tout entier dans le liquide employé. On aurait ainsi réalisé les conditions dans lesquelles ce ferment se produirait sans se consommer le moins du monde au fur et à mesure de sa production. Ainsi posé, le problème est pour ainsi dire déjà résolu.

On connaît les méthodes générales de culture des organismes que M. Pasteur emploie depuis l'origine de ses travaux sur les ferments organisés vivants. Un des milieux de culture qu'il a le plus fréquemment employés est l'eau de levûre, c'est-à-dire de l'eau où l'on a fait bouillir de la levûre dans la proportion de 100^{gr} par litre et qui, aussitôt après l'ébullition, a été filtrée. L'expérience m'a prouvé que la levûre semée dans ce milieu se développe, qu'elle y trouve tous les aliments nécessaires à sa vie, qu'elle se multiplie par conséquent en l'absence de tout sucre, fermentescible ou non.

Je passe sur les détails très délicats des expériences, afin d'arriver tout de suite au résultat définitif. Après le développement, le liquide de culture est jeté sur des filtres en terre cuite et filtré à l'aide du vide, puis mêlé à une solution de sucre de canne, pure et privée de germes, ou à du moût de bière. Ce mélange est abandonné à la tempé-

rature de 25° à 30°, température la plus propre à la fermentation et à l'action du ferment soluble, s'il existait dans le milieu de culture de la levûre.

Or, dans ces conditions, non seulement il n'y a jamais fermentation véritable, avec dégagement d'acide carbonique, mais jamais les plus faibles traces d'alcool n'apparaissent. S'il s'en montre de très petites quantités, on peut être assuré que l'eau de levûre a été mal préparée et a conservé de l'alcool (1).

La levûre restée sur le filtre a été délayée dans le moût de bière ou dans une solution de sucre de canne et a donné une fermentation abondante, preuve certaine que c'est bien à une culture de levûre vraie que l'on a eu affaire.

La conclusion de cette expérience, c'est que la levûre ne fait pas de ferment soluble alcoolique. Cette conclusion paraît d'autant plus légitime, qu'il est facile de s'assurer de la présence dans notre milieu de culture du ferment inversif : sa formation est, comme on sait, la conséquence nécessaire de la vie des cellules de levûre. L'eau de levûre pure ayant servi à l'une des cultures a été mêlée, après filtration, à une solution de sucre de canne, et l'interversion a eu lieu. On aurait donc tort de supposer que le ferment alcoolique n'avait pas pris naissance parce qu'il n'avait pas d'action à exercer : cet argument, fort hypothétique en soi, tomberait devant la production du ferment inversif, qui n'a, lui aussi, aucune action à exercer.

---

(1) Aussi est-il bon, avant de l'employer, de la réduire par l'ébullition aux deux tiers de son volume, afin de chasser l'alcool qu'elle contient naturellement. Le liquide ainsi concentré paraît d'ailleurs plus propre à a nutrition de la levûre.

LES MIROIRS MAGIQUES DES CHINOIS;

PAR M. GOVI.

Présenté à l'Académie de Turin le 20 novembre 1864.

Traduit par M. POMONTI.

En Chine, on travaille des miroirs de métal que les Européens appellent *magiques,* à cause d'une certaine propriété qui tient du prodige. Il ne semble pas qu'ils fussent connus chez nous avant 1833, lorsque sir David Brewster se mit à les étudier; il tenta d'en expliquer les effets dans un article inséré dans le *Philosophical Magazine* de cette époque (1). Les recherches des Anglais sans doute franchissent difficilement le détroit, car certainement Arago n'avait pas connaissance des études de Brewster lorsque, en 1844, il présenta à l'Académie de Paris un miroir magique chinois comme une chose très nouvelle et digne d'être étudiée (2). M. Stanislas Julien (3), M. Séguier (4), M. Person (5) et enfin M. Maillard (6) entrèrent alors en lice, les uns avec des traductions de textes chinois, ou des hypothèses ingénieuses; les autres avec des expériences tendant à expliquer comment se comportaient ces miroirs merveilleux. Mais, bien que les recherches de Person et de Maillard en aient établi solidement la théorie, je crois qu'il n'est pas tout à fait inutile d'indiquer aux physiciens un moyen expérimental très

(1) *Philos. Magazine,* vol. I, p. 438.
(2) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences,* t. XIX, p. 234 (1844).
(3) *Ibid.,* t. XXIV, p. 999 et 1000 (1847).
(4) *Ibid.,* p. 1001.
(5) *Ibid.,* p. 1111.
(6) *Ibid.,* t. XXXVII, p. 178 (1853).

simple propre à découvrir l'artifice qui donne aux miroirs magiques leurs propriétés.

Et avant tout, que sont les miroirs magiques? Tchin-Kouo, écrivain de Chine qui vivait vers le milieu du IXe siècle, en parle avec admiration; le poète Kin-ma les a chantés; Ou-Tseu-hing (un contemporain du Dante) dit que « lorsqu'on expose l'un de ces miroirs au Soleil et qu'on en fait réfléchir le disque lumineux contre un mur voisin, on voit apparaître distinctement sur le fond clair réfléchi les ornements et caractères qui se détachent en relief sur la face postérieure du miroir ». Et absolument tels qu'ils étaient décrits au XIVe siècle, tels sont encore les miroirs chinois du XIXe. Je dois à la courtoisie du commandeur Angelo Sismonda un de ces miroirs, provenant d'une collection d'objets de la Chine appartenant au Roi, et les paroles de Ou-Tseu-hing s'adaptent parfaitement à ce miroir. Celui-ci est d'un alliage blanc-jaune pâle; il a la forme circulaire, de $0^m,157$ de diamètre, avec un bord relevé sur la face postérieure, laquelle est ornée d'arabesques et de caractères saillants, les uns tels qu'ils sortirent du moule du fondeur, les autres usés sur le tour et aplanis. La face antérieure, légèrement et irrégulièrement convexe, réfléchit, en les rapetissant, les images des objets qui lui sont présentés, de telle façon qu'elle peut au besoin servir aux mêmes usages qu'un miroir convexe ordinaire, sans que l'on puisse soupçonner en aucune façon ses qualités cachées.

Le manche, fondu avec le disque, est large de $0^m,026$, plat, mince ($0^m,002$ au plus) et long de $0^m,102$. Il est revêtu de jonc fendu, qui s'enroule autour en spirale et en couvre les rugosités. Le bord relevé est haut de $0^m,004$, et le métal du miroir varie dans son épaisseur de $0^{mm},5$ à 1^{mm} dans le fond et $1^{mm},5$ à $2^{mm},5$ dans les ornements. Une aussi faible épaisseur de la matière et la dureté de l'alliage

rendent les miroirs magiques très fragiles et font qu'on en altère facilement la qualité. Un autre miroir plus grand qu'il m'a été donné d'étudier et les fragments d'un troisième que je possède, et qui montrent la parfaite homogénéité du métal en chaque point de sa masse, présentent une épaisseur plus grande que celle indiquée plus haut; mais la grossièreté de l'œuvre révèle, en ces derniers surtout, le moindre prix du miroir dont ils proviennent. Celui que j'ai examiné plus soigneusement est, comme je l'ai dit, légèrement convexe, non sphérique néanmoins, et il en résulte qu'il est impossible d'en déterminer le rayon de courbure. Arago parle de miroirs magiques plans. Il est possible qu'on en fabrique, mais la plupart sont convexes, peut-être même involontairement, par la facilité avec laquelle se courbent les surfaces métalliques sous l'action du brunissoir. La convexité du miroir favorise cependant la manifestation du phénomène qui en fait tout le prix. Exposé au Soleil, il réfléchit, contre une paroi qui se trouve en face, un faisceau cylindrique ou conique de rayons qui a pour base la surface réfléchissante et pour sommet le foyer ou la surface focale du miroir. Si le miroir était plan, l'intensité de la lumière réfléchie varierait peu avec la variation de distance de la paroi qui la reçoit; mais, s'il est convexe ou concave, l'intensité de la lumière sur l'écran peut être très différente à diverses distances. Le miroir convexe, éparpillant les rayons, affaiblit d'autant plus la lumière qu'il l'envoie plus loin; le concave, au contraire, la condense jusqu'à une certaine distance, au delà de laquelle il va en l'affaiblissant comme le ferait un miroir convexe. Dans l'aire illuminée par réflexion du miroir magique chinois apparaissent plus ou moins distinctes, mais toujours suffisamment discernables, les images des reliefs qui sont derrière le miroir, et elles apparaissent d'ordinaire plus lumineuses que le fond, bien que, en certains cas et avec certains

miroirs, elles puissent aussi se montrer plus obscures. Les habitants du Céleste Empire appellent de pareils miroirs du nom de *Théou-kouang-kim* ou bien *miroirs qui se laissent pénétrer par la lumière,* bien qu'il n'y ait pas de corps moins perméable à la lumière. Mais le peuple veut savoir le pourquoi des phénomènes, et, en Chine comme en Europe, à défaut de bonnes explications, il avance et il accueille de bon gré les plus étranges et les moins vraisemblables. Du reste, les Chinois lettrés n'en savent guère plus que le vulgaire; ils déguisent néanmoins sous de belles paroles leur ignorance, et ainsi passent là-bas pour des puits de science.

Voici de quelle façon un écrivain du Thath-Ching-Koun explique l'action des miroirs magiques : « Elle provient, dit-il, de l'emploi distinct du cuivre fin et du cuivre plus ordinaire. Si sur le dos du miroir on a produit à la fonte un dragon plié circulairement, on grave profondément un dragon semblable sur la face antérieure; puis, avec du cuivre ordinaire, on remplit les tailles profondes de la gravure et l'on cherche à incorporer moyennant l'action du feu ce nouveau métal avec le premier, qui doit être de qualité beaucoup plus pure. On lisse ensuite et on polit la surface du miroir et on la recouvre d'une couche mince de plomb et d'étain. »

Cette explication de la manière dont sont préparés les miroirs magiques pourrait être excellente si elle était vraie; mais les fragments du miroir que je possède montrent à l'évidence qu'aucune matière ne vient s'incorporer avec celle du fond dans les points correspondant aux reliefs de la face postérieure, et quand même l'incorporation aurait lieu, comme le voudrait Ou-Tseu-hing, cette couche externe de plomb ou d'étain qu'il nous apprend devoir s'étendre sur le miroir enlèverait toute action spéciale sur la lumière à la nature diverse des différentes parties réfléchissantes.

Malgré son peu d'apparence de vérité, cette explication chinoise a cependant été admise par quelques hommes de science : et même, l'un des plus illustres d'entre eux l'avait déjà émise en Europe avant qu'elle nous vînt de Chine.

D'autres veulent que la différence de densité des diverses parties du miroir soit la cause du phénomène ; mais, outre qu'on ne voit pas trop comment peuvent se constituer ces différences de densités juste aux endroits où il en est besoin, elles doivent être si faibles qu'elles ne peuvent jamais produire des effets nets et distincts, des variations assez sensibles de densité altérant fort peu l'indice de réfraction et par suite le pouvoir réfléchissant du corps.

Finalement, il y en eut qui attribuèrent l'apparition des images à une courbure différente du miroir aux points correspondant aux reliefs de la face postérieure. Cette explication, qui est due à Person, est la vraie, et il est très aisé de le démontrer.

Si l'on fait réfléchir par un miroir uniformément courbe une ou plusieurs lignes droites lumineuses ou obscures, les images de celles-ci se verront plus ou moins courbées, mais d'une façon continue, sans irrégularités d'aucune sorte. Si, au contraire, la face du miroir est çà et là diversement courbée, les lignes réfléchies apparaîtront ondulées, en zigzag, interrompues, confuses, et révéleront par leurs replis les plus légères altérations de la surface. Qu'on présente le miroir magique chinois à un faisceau de lumière divergente qui, venant d'une petite lame de verre grillagée finement avec la pointe d'un diamant, ait traversé une lentille et tende à former dans l'espace une image de la lame striée, et l'on verra réfléchies sur le large disque lumineux les lignes très fines du réticule, recourbées, tordues, brisées juste aux endroits où apparaissent aussi les images plus lumineuses ou plus obscures

des caractères, des arabesques ou des figures imprimées sur le revers du miroir.

Si les images provenaient seulement de la diversité des métaux ou de la densité variable d'un même métal, la surface du miroir, étant également recourbée en chacune de ses parties, ne devrait ni ne pourrait tortiller comme elle le fait les lignes réfléchies, mais elle les réfléchirait selon des courbes régulières et continues, non autrement qu'un miroir d'une seule matière, et l'on ne reconnaîtrait d'autre différence qu'une plus ou moins grande intensité de lumière dans les diverses parties d'une même ligne.

Le plissement des lignes réfléchies dévoile donc indubitablement l'artifice par lequel les miroirs magiques de la Chine montrent en avant les figures qui sont par derrière. Mais comment se recourbe opportunément la face du miroir dans les points voulus? Et comment de telles ondulations de la surface métallique ne se voient-elles pas sans une si grande subtilité de recherches minutieuses? Le relief des figures de la face postérieure du miroir et la faible épaisseur du métal dont il est formé font que dans le brunissage, en l'appuyant contre une patine, il demeure plus ou moins comprimé, et, une fois la pression cessée et le nettoyage terminé, certaines ondulations très légères persistent sur toute la surface, lesquelles suffisent pour produire le phénomène désiré.

Ces ondulations échappent à qui regarde en face le miroir, parce qu'elles sont très douces et telles, que pour les sentir il faut des organes beaucoup plus délicats que les nôtres. Mais, lorsqu'on fait tomber une lumière vive sur le miroir, la plus faible inflexion devient visible dans le faisceau réfléchi, le rapport de l'intensité dans les petits faisceaux voisins changeant très rapidement par les plus légères altérations de courbure sur la surface réfléchissante.

Ainsi, en collant sur la face d'un miroir convexe un fragment de miroir plan et en faisant tomber dessus un faisceau de rayons divergents, la lumière réfléchie par le petit miroir plan se détache en clair sur le fond, tandis que celle qui est réfléchie par un morceau de miroir concave apparaît au contraire tantôt plus vive, tantôt plus obscure, suivant que l'écran illuminé est placé à une plus ou moins grande distance.

Tels sont les phénomènes que présentent les miroirs magiques de la Chine, et telle est leur interprétation. La connaissance de la manière dont ils sont formés permet d'éviter une cause importante d'altération dans le travail des grands réflecteurs de télescope. Toute inégalité de la face postérieure du miroir devra se révéler sur la face antérieure par une cavité ou un relief correspondant, à moins que le miroir n'ait une épaisseur excessive ou très peu de flexibilité; on devra donc toujours agir de telle façon que les deux faces soient en chacune de leurs parties sensiblement parallèles, et le miroir alors prendra et conservera durant le polissage telle figure de révolution qu'on lui voudra faire prendre, pourvu qu'on use de toutes les autres précautions qui sont indispensables pour l'heureuse issue du travail.

Nos industries pourraient encore aisément tirer parti des miroirs magiques de la Chine, car il est facile de les reproduire, et il ne serait pas difficile de les perfectionner. Il est très probable que les habitants du Céleste Empire les obtiennent sans en connaître la théorie, et par cela même ne réussissent pas toujours à les rendre parfaits, comme ils le voudraient et comme le réclamerait le commerce. Chez nous on pourrait les faire mieux et toujours bons.

NOUVELLES EXPÉRIENCES SUR LES MIROIRS CHINOIS;

PAR M. GOVI.

Présenté à l'Académie de Turin, le 24 mars 1866.

Traduit par M. POMONTI.

Après la publication de mes premières recherches sur la cause des phénomènes présentés par les miroirs magiques des Chinois, sir David Brewster, qui à quatre-vingt-cinq ans déploie encore l'activité et la puissance intellectuelle de la jeunesse, se remit à les étudier, et ayant fait traduire en anglais mon Mémoire, le publia (1), en y joignant quelques-unes de ces considérations par lesquelles il prétendait démontrer comment les images données par ces miroirs ne dépendaient pas des bosses de la surface réfléchissante, mais de simples différences de densité des diverses parties du miroir. L'opinion n'était pas nouvelle et n'aurait pas paru improbable, s'il n'avait déjà été démontré que les portions du miroir correspondant aux caractères imprimés sur le revers étaient réellement concaves et assez pour tordre visiblement l'image des lignes fines qui venaient se réfléchir en ces endroits. Une différence de densité dans les divers points de la surface réfléchissante pourra donner peut-être une intensité de lumière différente aux diverses portions d'un faisceau réfléchi, mais ne peut en aucune façon tordre les images si un dénivellement superficiel ne l'accompagne pas, et cela seul, en pareil cas, suffit à expliquer l'apparition mystérieuse des images données par les miroirs chinois sans recourir à des variations hypothétiques de densité.

(1) *The scientific Review*, april 1865.

Néanmoins l'insistance du vénérable savant anglais et de quelques-uns de ses correspondants me conduisit à chercher de nouvelles voies pour démontrer que les phénomènes présentés par les miroirs magiques sont indépendants de la densité du métal dont ils ont été formés, ou que, s'ils en dépendent, ce n'est que par suite des irrégularités superficielles que les différences de densité peuvent faire naître dans le polissage du miroir métallique.

Une méthode très simple m'a conduit à la démonstration désirée, et il ne me semble pas qu'elle puisse donner lieu à des objections ultérieures, à moins qu'on ne veuille contredire de parti pris, ainsi que trop souvent il arrive, même dans le champ tranquille et rigoureux de la Science.

Qu'on prenne un miroir magique, qu'on fasse tomber dessus un faisceau de rayons divergents (les rayons solaires directs ou parallèles donnent toujours des images trop confuses) et qu'on projette sur un écran le cône lumineux qui s'en réfléchit : le disque lumineux résultant se verra orné de caractères et de figures plus lumineuses que le fond et précisément correspondantes aux parties en relief sur le revers du miroir. Qu'on interpose alors entre le miroir et l'écran une lentille convexe ; en la mouvant tantôt en avant, tantôt en arrière, on trouvera que pour une certaine position de la lentille devant le miroir l'image des caractères sur la paroi est renversée, mais demeure lumineuse sur un fond obscur ; que pour une autre position plus voisine du miroir l'image disparaît, et que finalement pour une nouvelle position de la lentille encore plus voisine du miroir l'image se fait obscure sur un fond illuminé. Si les images provenaient de la seule variation dans la densité du métal, les parties les plus denses, réfléchissant toujours une plus grande quantité de lumière, ne pourraient jamais apparaître plus obscures que le fond ; mais, si l'on suppose une partie du miroir plane ou convexe et une autre concave ou plane, alors on comprendra facilement

comment puisse se produire par la lentille l'inversion de l'effet lumineux.

Il suffira, pour le prouver, de montrer que, si l'on prend une lame d'argent brunie et si l'on en voile légèrement quelques portions en l'exposant à l'action de l'acide sulfhydrique, la lumière réfléchie des diverses portions de la lame conserve toujours les mêmes rapports d'intensité, à quelque distance qu'on place une lentille qui recueille et réfracte le faisceau de lumière réfléchie. Mais, si la lame a des reliefs et des cavités, les choses se passent autrement et les inversions d'intensité se vérifient pour elle comme pour les miroirs magiques de la Chine.

L'épreuve a été répétée sur trois miroirs divers, et tous les trois ont reproduit la même inversion des rapports lumineux avec le changement de distance de la lentille au miroir. Ce que supposait Brewster est donc assez peu probable, à savoir qu'il y a des miroirs magiques par différence de densité et des miroirs magiques par variation de courbure.

Mais la plus étrange et la plus inattendue confirmation de l'explication adoptée par moi réside en un phénomène que je tiens pour très nouveau, et qui se révéla à moi en mettant à l'épreuve certaines de mes idées sur la conformation des miroirs chinois.

Par ce très singulier phénomène, les plus mauvais miroirs de la Chine deviennent magiques et les meilleurs se font temporairement parfaits.

Pour l'obtenir, qu'on prenne un miroir chinois des mieux travaillés, à savoir des plus minces dans le fond, des plus relevés dans les ornements et des mieux brunis sur la face antérieure ; qu'on fasse tomber sur lui un faisceau de lumière divergente et qu'on reçoive sur un écran blanc le cône réfléchi. Si le miroir est excellent, comme d'habitude apparaîtront sur l'écran les dessins lumineux des reliefs imprimés derrière le miroir. Mais il est assez rare que de

telles images se présentent parfaitement distinctes et suffisamment vives pour qu'elles se détachent de suite du fond. Qu'on prenne alors un petit fourneau ou même une simple lampe à alcool, et qu'on chauffe avec elle le miroir également en toutes ses parties : la section lumineuse du cône réfléchi se dilatera rapidement et avec une plus ou moins grande régularité, selon que la chaleur sera appliquée plus ou moins uniformément au métal, et les plus faibles particularités de la face postérieure du miroir deviendront visibles en clair sur un fond qui ira d'instant en instant en s'obscurcissant, et cela parce que la dilatation du métal dans les endroits où il est le plus mince le courbe plus fortement et le rend plus convexe, et par suite plus apte à éparpiller davantage la lumière qui s'y réfléchit, tandis que les portions plus épaisses, s'échauffant moins, conservent leur concavité primitive ou leur surface plane, et les dessins et les caractères correspondants se montrent, par suite, par réflexion avec une vivacité extraordinaire sur le fond obscurci de l'écran. Il advient, dans un pareil cas, à peu près ce qu'on voit arriver dans les feuilles de papier tendues sur de petits cadres sans avoir été trop mouillées quand on les a tendues. Lorsqu'on les mouille, la feuille s'élargit, les portions adhérentes au cadre ne changent pas, mais les parties libres se soulèvent ou s'affaissent en se recourbant pour obéir à la force qui les dilate.

Effectivement, en soudant une lame mince de cuivre argenté sur un gros anneau métallique et cherchant à la maintenir froide durant la soudure (on peut encore la fixer à froid avec des vis), si on lui fait réfléchir un faisceau de lumière divergente ou un système de lignes droites, l'image réfléchie s'élargit et se fait obscure, ou bien les lignes se tordent lorsqu'on chauffe la lame ; ce qui signifie justement que la mince plaque métallique se courbe en se dilatant par l'action de la chaleur. Un dessin légèrement gravé avec une pointe sur le revers de la lame appa-

raît, dans ce cas, très visiblement dans la lumière réfléchie, et ainsi l'on improvise avec un morceau de lame de daguerréotype un excellent miroir magique, non inférieur en merveilles à ceux de la Chine.

Il me semble donc résulter clairement de ces faits qu'une surface plane ou courbe, inégalement épaisse ou inégalement conductrice dans ses diverses parties, se courbe et se tord irrégulièrement par l'action de la chaleur, et que les images des miroirs chinois, devenant par ce stratagème plus parfaites, montrent qu'elles n'ont pas d'autre origine que les creux et les reliefs de la surface métallique qui les produit.

Les astronomes avaient déjà noté l'altération des images télescopiques lorsque le miroir de l'instrument subit de fortes variations de température ; mais peut-être le phénomène n'avait-il jamais été nettement démontré, comme les miroirs chinois permettent de le faire, en révélant en même temps les précautions à prendre pour l'éviter ou au moins pour en diminuer la gravité.

SUR LES MIROIRS MAGIQUES DU JAPON;

PAR MM. W.-E. AYRTON ET JOHN PERRY,
Professeurs au Collège impérial des Ingénieurs, au Japon.

PRÉSENTÉ A LA SOCIÉTÉ ROYALE DE LONDRES, LE 2 OCTOBRE 1878.

Le miroir japonais attire l'attention des étrangers séjournant dans ce pays pour trois raisons : il occupe la place la plus importante dans les temples ; il en est de même dans les maisons japonaises, dont l'ameublement est toujours très restreint, et enfin il possède des propriétés merveilleuses, qui excitent beaucoup plus l'intérêt en Europe qu'au Japon. Un certain nombre de ces miroirs

japonais ou chinois paraissent réfléchir les images des ornements de la face postérieure. Aussi ces miroirs ont-ils toujours été un objet d'étude pour les hommes de science; c'est pourquoi nous avons dirigé notre attention de ce côté, et nous nous proposons d'exposer ici le résultat de nos recherches.

Le miroir du Far Est est trop connu pour nécessiter une description détaillée; il suffit de rappeler que sa surface réfléchissante est généralement plus ou moins

Fig. 1.

convexe [1]. Le plus souvent en bronze, il est poli avec un amalgame de mercure; à la partie postérieure on voit de

[1] Nous donnons ici la figure d'un de ces miroirs. Elle est empruntée à la traduction de la Conférence de M. Ayrton, publiée dans la *Revue scientifique* du 31 mai 1879.

gracieux dessins représentant des oiseaux, des fleurs, des dragons, une figure géométrique ou une scène quelconque de la Mythologie japonaise. Parfois on y ajoute une ou plusieurs figures chinoises en métal poli et en relief, signifiant longue vie, bonheur ou une idée analogue. Quant au procédé de fabrication, nous en parlerons plus loin et nous insisterons sur la manière dont on produit la convexité de la surface. Ce point de fabrication, qui joue un rôle très important dans la production des phénomènes magiques du miroir, n'a jamais été décrit dans les travaux publiés sur ce sujet tant dans l'Est que dans l'Ouest.

Avant de quitter l'Angleterre, en 1873, l'attention d'un des auteurs de ce Mémoire fut appelée sur les propriétés magiques de certains miroirs de l'Est, par Sir Charles Wheatstone. Il lui expliqua que les Japonais avaient une manière ingénieuse de faire à la surface d'un miroir en bronze des raies qui formaient un dessin, et que, après avoir été poli, le miroir, vu de face, ne présentait rien qui pût révéler l'existence de ces raies, mais que, lorsque le miroir réfléchissait les rayons du soleil sur un écran, le dessin apparaissait alors sous la forme d'une image brillante. Cette opinion paraît être la même que celle de David Brewster, qui écrivait dans le *Philosophical Magazine* de décembre 1832 : « Comme tous les charlatans, l'artiste cherche à tromper l'observateur. Les dessins tracés au dos du miroir n'ont pas d'autre but. Les images que l'on voit ne sont pas celles des figures de la face postérieure du miroir : elles ne sont que la reproduction du tableau que l'artiste a dessiné sur la face postérieure. Par le polissage, il est parvenu à les cacher si habilement, qu'elles sont invisibles à la lumière ordinaire et qu'il faut les rayons du Soleil pour les voir apparaître. »

Cette explication paraissant satisfaisante à l'un des auteurs du présent Mémoire, il ne s'occupa plus de cette

question. Il fut pourtant étonné, pendant son séjour au Japon, de trouver que, tandis qu'en Europe le miroir magique est le type des duperies japonaises, ce qui était pour Sir Charles Wheatstone le meilleur témoignage du génie des ouvriers japonais, il ne faisait pas partie des tours des nombreux charlatans du pays, et qu'on ne le rencontrait jamais exposé à l'étalage des magasins de curiosités. Il fut encore bien plus surpris lorsque, pendant la visite du *Challenger*, se promenant avec Sir Wyville dans les rues de Tokio, pour se procurer un de ces miroirs, il entra dans plusieurs magasins de miroirs, et que le marchand parut n'avoir aucune idée de ce qu'on lui demandait. Il attribua cette ignorance apparente des marchands à la difficulté qu'il éprouvait à manier la langue du pays, ne sachant pas que le phénomène, loin d'être une duperie habile, ne dépendait que du procédé de fabrication. Nos recherches nous ont appris que pour ce miroir, de même que pour bien des choses qui concernent le Japon, les gens qui les ignorent le plus sont précisément les Japonais eux-mêmes; c'est une preuve nouvelle que les Japonais ont besoin de maîtres pour apprendre à connaître leur pays.

Notre attention fut récemment attirée sur les propriétés curieuses de certains miroirs japonais par une lettre du professeur Atkinson, de l'Université impériale de Tokio, qui parut dans la *Nature* du 24 mai 1877. Après avoir rappelé que dans ces miroirs des dessins figurés à la partie postérieure paraissaient réfléchis lorsque la lumière du Soleil tombait sur la surface polie, il ajoute :

« J'ai examiné plusieurs miroirs que l'on vend dans les magasins, et chez la plupart j'ai observé le phénomène avec plus ou moins de netteté [1].

» Je n'ai pas pu trouver d'explication satisfaisante du

[1] Une faible proportion seulement, 2 ou 3 pour 100 du nombre total que les auteurs ont essayés, ont montré le phénomène distinctement.

phénomène; cependant, en me rendant compte du procédé de fabrication, j'ai été amené à supposer que la pression que l'on exerce nécessairement sur le miroir pendant le polissage, pression qui est plus forte dans les parties en relief, devait être pour quelque chose dans la production des images. Pour mettre cette idée à l'épreuve, j'ai frotté la partie postérieure du miroir avec un instrument présentant une pointe émoussée, et, après avoir disposé le miroir de façon que la lumière du Soleil soit réfléchie par l'autre face, j'ai observé la production d'une ligne claire correspondant exactement à l'endroit rayé au dos du miroir. Cette expérience est facile à répéter; il suffit de faire une raie avec un canif ou tout autre instrument pointu. On dirait que la pression exercée sur le dos du miroir par le polissage détermine quelque modification de la surface réfléchissante, modification correspondant aux parties élevées de l'autre face et qui augmenterait la quantité de lumière réfléchie. Si nous admettons que de la somme de lumière incidente une partie est absorbée et l'autre réfléchie, les parties correspondant aux portions élevées de la partie postérieure sont modifiées par la pression de telle façon, que, la quantité de lumière absorbée étant moins grande, il en résulte la production d'une image plus claire. »

M. le professeur Atkinson ajoute avec réserve :

« Ceci n'est pas une explication du phénomène, mais je l'avance, car c'est peut-être en dirigeant les recherches de ce côté que l'on arrivera à la véritable solution. »

M. Prinsep, dans le *Journal de la Société asiatique* du Bengale [1], fait la description d'un miroir japonais magique, qu'il avait vu à Calcutta. Il ne paraît avoir fait aucune expérience dans le but de rechercher la cause du phénomène magique; cependant il pense que les parties minces du miroir japonais sont légère-

[1] Vol. I, p. 242 (1832).

ment convexes, en comparaison du reste de la surface réfléchissante, ce qui a pu être déterminé soit en gravant les dessins, soit en découpant la partie postérieure à l'aide d'un marteau et d'un ciseau, ou, ce qui est plus probable, que cette partie du métal est devenue plus dure que le reste en gravant les dessins, de sorte que le polissage n'atteint pas le même degré. Il paraît avoir complètement ignoré que les miroirs japonais sont coulés et nullement gravés.

Dans la *Nature* du 14 juin 1877, M. Highley rapporte que M. le professeur Pepper a exposé il y a quelques années, à l'Institution polytechnique de Londres, un miroir japonais qu'il fit examiner par un habile ouvrier en métaux, qui crut à tort que ces miroirs devaient être frappés. « L'ouvrier trouva qu'en prenant du bronze ordinaire et en frappant sa surface avec un coin convenable, non pas une fois, mais trois fois de suite et exactement au même endroit, si l'on frottait et polissait entre chaque empreinte, on produisait ainsi entre les parties frappées et celles qui ne l'étaient pas une modification moléculaire telle, que les dessins étaient réfléchis par la surface polie la dernière, absolument comme dans les miroirs japonais, bien qu'il n'existât aucune inégalité de surface appréciable à l'œil. »

Ce procédé de frapper les miroirs paraît très vraisemblable à ceux qui ne connaissent pas la Chine et le Japon et n'ont pas étudié la fabrication des miroirs. Sir David Brewster, dans ses *Lettres sur la magie naturelle,* publiées en 1842, décrit une méthode selon laquelle les changements moléculaires produits par l'estampille sont semblables à ceux que l'on voit sur les vieilles monnaies dont les inscriptions effacées peuvent encore être déchiffrées. Cette méthode consiste à chauffer la pièce de monnaie déposée sur un morceau de fer porté au rouge; l'inscription devient visible, parce que les parties de la

pièce soumises à une pression plus grande que les autres quand on les a frappées présentent un degré d'oxydation différent. Mais, ainsi que je l'ai dit plus haut, il faut rejeter toute explication basée sur la manière dont les miroirs sont frappés, puisque le procédé employé dans leur fabrication est la fusion.

Dans le *Reader* du mois de février 1866, M. Parnell essaye d'expliquer le phénomène par l'inégalité de la surface du miroir produite par les modifications que subissent pendant le refroidissement les portions les plus minces, qui sont plus grandes que celles des parties épaisses où se trouve le dessin. Il s'efforce de démontrer expérimentalement ce fait en étudiant la réflexion directe du globe d'une lampe à gaz, considérée sous différentes parties du miroir. Ainsi que le professeur Atkinson, nous avons essayé de répéter cette expérience avec quelques-uns des miroirs magiques que nous possédons, mais il nous est impossible d'admettre que cette expérience contribue en quoi que ce soit à l'explication du phénomène.

C'est pourquoi il nous sembla que cette question devait être l'objet de nouvelles recherches; cette idée fut également exprimée par le professeur Silvanus Thompson, qui, écrivant de Bristol à la *Nature* pendant le mois de juin 1877, dit qu'on devait profiter des miroirs japonais exposés au *Lovan Collection of scientific apparatus* pour faire de nouvelles expériences. Comme le professeur Atkinson ne proposa pas de faire lui-même les expériences, il nous prêta le miroir qu'il possédait et il fut convenu que nous poursuivrions les recherches. Nous nous sommes mis immédiatement au travail, et nous avons obtenu les résultats que nous venons exposer devant la Société.

En commençant nos travaux, nous avons naturellement recherché ce qu'on avait publié sur les miroirs japonais.

Dans la littérature japonaise, autant que nos investiga-

tions nous l'ont démontré, il n'est fait nulle mention du miroir magique.

Dans les *Industries anciennes et modernes de l'empire chinois,* publiées en 1865 par MM. Stanislas Julien et Paul Champion, on lit un petit Chapitre sur les miroirs magiques des Chinois et leur fabrication, tiré d'une Communication faite par M. Stanislas Julien à l'Académie des Sciences de Paris :

« Depuis longtemps, un grand nombre de savants célèbres ont cherché à découvrir la cause véritable du phénomène observé dans certains mroirs métalliques construits en Chine, qui a valu à ceux-ci le nom de *miroirs magiques ;* leurs recherches n'ont abouti à aucun résultat. Dans le pays même où ces objets sont fabriqués, aucun Européen, jusqu'aujourd'hui, n'est parvenu à obtenir, soit d'un fabricant, soit d'un homme de lettres, le moindre renseignement sur ce fait si intéressant : le premier, lorsque par hasard il sait quelque chose, s'empresse de le cacher comme un secret ; l'autre, généralement, ne sait rien. J'ai souvent trouvé dans des Livres chinois des détails sur ces miroirs, mais les faits qu'on y rencontre sont incapables de jeter la moindre lumière sur l'état de la question. Tantôt l'auteur donne sous sa propre responsabilité une explication qu'il a devinée, tantôt il avoue avec sincérité que cette propriété curieuse est le résultat d'un artifice de fabrication dont certains ouvriers habiles conservent le secret, ce qui d'ailleurs se conçoit parfaitement, si l'on songe que les quelques miroirs qui présentent ce phénomène se vendent dix et vingt fois plus cher que les autres. »

Puis M. Julien donne une description détaillée d'un de ces miroirs que possède M. le marquis de la Grange. Il fait remarquer que ces miroirs sont appelés en Chine *théou-kouang-kién,* ce qui signifie littéralement *miroirs à travers lesquels la lumière peut passer,* ce qui tient à une

erreur généralement répandue. Chin-Kouo, écrivain chinois qui vécut au milieu du XIe siècle, en parle avec admiration dans ses Mémoires (*Mong-ki-pi-tân*, liv. XIX, p. 5). Le poète Kin-ma les a célébrés en vers. Mais, à l'époque des empereurs de Mongolie, personne n'était capable d'expliquer ce phénomène. Ou-Tseu-hing, qui vécut sous cette dynastie, de 1260 à 1341, fut le premier qui eut l'honneur de jeter un peu de lumière sur cette question :

« Lorsque nous mettons un de ces miroirs en face du Soleil, dit-il, de manière que la réflexion puisse se produire sur un mur en face de lui, nous voyons se dessiner avec beaucoup de netteté les images des figures qui sont à la face postérieure. Ce phénomène est dû à l'emploi de deux espèces de cuivre de densités différentes. Si, en coulant le miroir dans un moule, on a figuré sur la partie postérieure un dragon, on grave profondément sur la face antérieure un dragon exactement semblable. On remplit ensuite cette taille avec du cuivre d'une densité supérieure, qui se confond avec le corps du miroir, puis on soumet le tout à l'action du feu; la surface ainsi préparée est plane, et il ne reste plus qu'à la recouvrir d'une couche mince de plomb ou d'étain (1).

» Si alors un rayon de Soleil venant tomber sur la surface polie du miroir ainsi préparé est réfléchi sur un mur, on voit apparaître distinctement une zone claire et une plus sombre; la première produite par le cuivre le plus pur, l'autre par les parties remplies du cuivre le plus dense. »

Si nous comprenons bien la description de Ou-Tseu-hing, il est évident que le dessin apparaît après réflexion comme une image sombre sur un fond clair, ce qui est juste le contraire de ce qu'on observe dans les miroirs japonais.

---

(1) Ceci se rapporte probablement à l'amalgame dont on se sert pour le polissage et que Ou-Tseu-hing a pris à tort pour du plomb ou de l'étain.

Ou-Tseu-hing ajoute qu'il a vu un de ces miroirs cassé en plusieurs morceaux et qu'il a acquis la certitude que c'est la seule explication plausible que l'on puisse donner du phénomène.

Dans un article intéressant publié en 1877 dans le n° 29 de la *Gartenlaube,* par un homme bien connu en Allemagne, Carus Sterne, l'auteur doute de la vérité de l'explication précédente, car il possède lui-même un miroir magique tellement mince, qu'il est impossible qu'on ait pu y couler du métal.

En examinant la Communication de M. Julien dont nous avons fait mention plus haut, il dit qu'il a pris ses renseignements dans le Volume LVI de l'Encyclopédie chinoise appelée *Ke-chi-king-youen.* M. Sterne ajoute que ces miroirs magiques étaient connus des Chinois dans les temps les plus reculés, et qu'un de leurs écrivains en parle au IXe siècle de l'ère chrétienne. Il fait remarquer que l'écrivain romain Aulu-Gelle, qui vécut il y a dix-sept siècles, parle de miroirs qui réfléchissent quelquefois leur dos (1), *mais il ajoute que ce phénomène ne se présente que dans certaines conditions.* Se fondant sur la grande antiquité des miroirs magiques, M. Sterne pense qu'il est probable que ces miroirs, avec des dessins et des figures de démons sur le dos, ce qui était les attributs des sorciers du moyen âge, viennent de l'Est; puis il fait allusion au récit de l'historien italien Muratori sur le miroir magique trouvé sous l'oreiller de l'évêque de Vérone, qui fut plus tard condamné à mort par Martin della Scala, ainsi que sur celui qui fut trouvé dans la maison de Cola da Rienzi, sur le dos duquel on lisait le mot *Fiorone.*

Dans les Mémoires concernant les Chinois par les missionnaires, pas plus que dans l'Ouvrage classique sur la Chine par Duhalde, il n'est fait mention du miroir magique. Je sais cependant qu'une petite Note du pro-

(1) Je n'ai rien trouvé de pareil dans Aulu-Gelle. (B.)

fesseur Harting parut il y a quelques années dans un journal hollandais, *Album der Naturer;* je ne l'ai pas vue, mais le Dr Geerts, un Hollandais résidant au Japon, très versé dans la littérature de ce pays, m'a affirmé que cette Note ne contenait aucune explication du phénomène.

La littérature japonaise ne donne aucune explication sur les miroirs du Japon ou sur ceux de Chine qui paraissent réfléchir leur dos.

Dans les *Shim-pen-Kamakura-shi,* ou *Collection nouvelle d'Ouvrages sur Kamakura,* il est dit que dans le temple de Kenchoji, situé dans l'ancienne capitale du Shogun (1), on a conservé un magnifique vieux miroir, haut de 3 $\frac{1}{2}$ suns et large de 3 suns (2), qui, regardé obliquement, présente l'image d'un dieu bouddhiste (*fig.* B). Cette figure n'est nullement en rapport avec le dessin situé à la partie postérieure, qui représente la réflexion de la nouvelle Lune dans la mer. Le côté artistique du tableau consiste dans la représentation d'un rosier et d'un prunier (*fig.* A). Le trou situé à la partie supérieure du miroir est probablement destiné au fil de soie par lequel on doit l'accrocher.

L'exposition de ce miroir, auquel on attribue des propriétés surnaturelles, inspire un grand respect pour le dieu de ce temple, de sorte que le miroir est l'objet d'un culte presque aussi grand que la divinité bouddhiste elle-même.

Ce phénomène optique se produit de la même façon que ceux qui sont décrits dans le *Kokon-i-to* (*Histoire des anciens et des nouveaux médecins*); on y lit : « Prenez 16 parties de gomme-gutte, 1 partie de funso et 1 partie de borax. Pulvérisez et mélangez-les avec un peu de glu diluée jusqu'à consistance pâteuse. Si l'on dessine sur

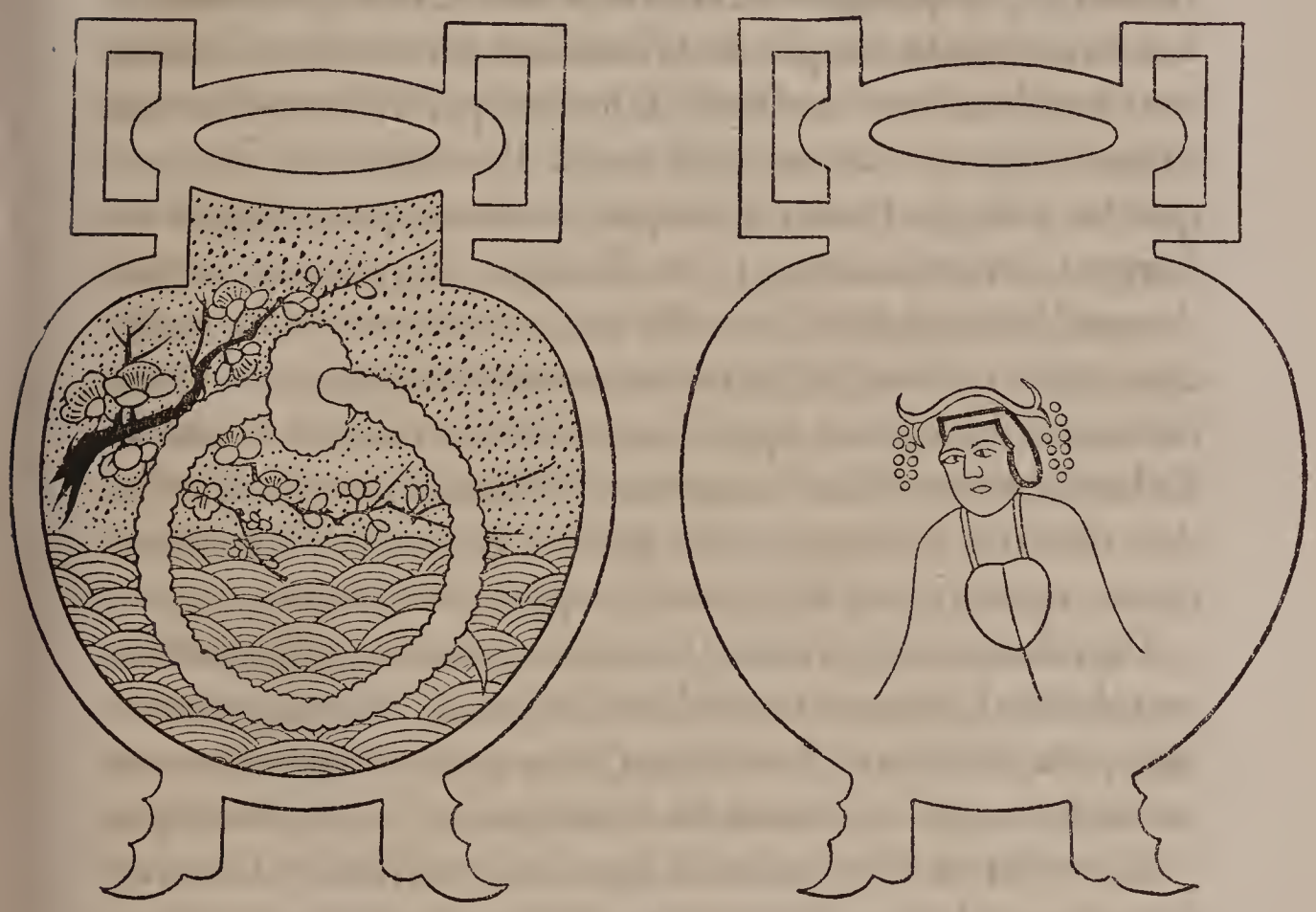
---

(1) Shogun, l'usurpateur militaire du trône japonais, reconnu comme souverain légitime avant la révolution de 1869 : il fut quelquefois appelé par erreur le Taïcoun.

(2) Un *sun* est environ 1 pouce et $\frac{1}{5}$, soit $0^m,03$.

la surface du miroir une figure quelconque avec cette pâte, après l'avoir laissée sécher, la figure apparaîtra lorsqu'on la regardera de côté, même après le polissage.

A. Fig. 2 (1). B.



Un miroir sur la face duquel on voyait le portrait du fameux prêtre Shiran-sho-nin, fondateur de la religion shinshin, à laquelle appartiennent les temples de Honguangi à Kioto, était autrefois en possession du Kuge (1) Rokujo, et on le considérait comme un objet sacré. Des reproductions en bois de ce miroir furent vendues par ce gentil-

(1) Ces figures sont empruntées, comme la première, à la *Revue scientifique*. Si le fait rapporté par M. Ayrton est vrai, il faut en conclure qu'il y a *deux espèces de miroirs magiques :* la première produisant des effets qui s'expliquent par les changements de courbure de la surface, et la seconde dont la théorie serait toute différente. (Bertin.)

(2) Le *Kuge* était un noble attaché jadis à la cour du Micado, à Kioto, l'ancienne capitale.

homme et furent considérées comme la reproduction exacte du portrait du prêtre Shiran-sho-nin. Une des personnes employées autrefois dans les temples de Honguangi, à Kioto, nous a affirmé qu'elle se souvient qu'un envoyé venant il y a quelques années de chez M. Rokujo demanda aux autorités du temple de lui donner un certificat constatant que le miroir avait été fabriqué par Shiran-sho-nin lui-même pour être un objet sacré. Ils refusèrent, croyant que M. Rokujo l'avait fabriqué lui-même pour gagner de l'argent en le montrant. M. Rokujo, à qui nous avons demandé des explications, dit que, selon une vieille tradition dans sa famille, le miroir venait d'Échigo, province du centre du Japon. Après avoir échoué dans sa demande d'obtenir un certificat constatant l'origine sacrée du miroir, il le vendit à un temple situé près de Kioto ; il a été enlevé de cet endroit et l'on ignore ce qu'il est devenu.

Un fabricant de Tokio ([1]) nous a raconté qu'il avait vu un miroir absolument semblable à Okasaki-Mura, petit village près de Kioto, de sorte qu'il est probable que c'est en cet endroit que se trouve le vieux miroir de M. Rokujo.

Il ne paraît pas probable que cette méthode chimique de préparer la face des miroirs ait jamais été employée au Japon pour modifier une partie de la surface de telle manière que cette partie devienne visible dans l'image formée par la réflexion, tout en restant invisible lorsqu'on regarde le miroir de face. Un fabricant de miroirs de Tokio prétend qu'il a employé cette méthode chimique dans ce but et de la manière suivante. On enduit la surface du miroir avec de l'urushi (vernis japonais), à l'exception de la partie que l'on veut voir se produire avec plus de clarté dans la réflexion ; puis on couvre cet espace d'une pâte composée de parties égales de sulfate de cuivre et de sulfure

([1]) Capitale de l'Est, nom donné à Yedo depuis la Révolution de 1869, époque où le mikado transféra sa cour de Kioto dans cette ville.

de cuivre, pulvérisés et mélangés avec du shiro-umedzu (white plum acid). Si la pâte, après avoir séché sur le miroir, ce qui exige en général deux jours, est frottée, et si le miroir est poli, l'image, ainsi que le disait ce fabricant, deviendra invisible lorsqu'on la regardera de face, mais elle apparaîtra dans la réflexion du miroir sur un écran. Si ce qui précède est vrai, il suffit de dessiner une figure sur la face du miroir avec le vernis, tandis que le reste de la face est soumis à une action chimique pour voir cette figure, par la réflexion, apparaître plus sombre que le reste. Nous lui donnâmes l'ordre de préparer deux miroirs et de soumettre à l'action chimique la partie correspondant à la lettre C, tandis que dans l'autre il ne devait laisser intacte qu'une petite partie de la surface correspondant à la lettre N. Il exécuta nos ordres; après plusieurs polissages des deux miroirs, les deux lettres apparaissaient aussi bien lorsqu'on les regardait de face que lorsqu'elles étaient réfléchies; après plusieurs polissages cependant, la lettre C disparut lorsqu'on la regardait de face, mais elle disparut également par réflexion, tandis que la lettre N restait visible aussi bien en la regardant obliquement que lorsqu'une grande quantité de lumière était réfléchie sur un écran : c'est-à-dire que l'expérience de ce fabricant de miroirs échoua complètement. Il considéra cet insuccès comme le résultat de la perte de l'habileté qu'il possédait autrefois, mais nous fûmes portés à croire qu'il confondait la méthode avec laquelle il était habitué à produire une image visible lorsqu'on regardait obliquement la face du miroir (phénomène que l'on observe dans le miroir de Kamakura) avec la manière de faire les miroirs magiques dont il n'a probablement aucune idée. Toutefois, de cette expérience il ressortit ce fait intéressant que le miroir sur lequel la lettre C était dessinée, et qui au commencement ne réfléchissait pas le dessin de sa partie postérieure,

acquit cette propriété après dix polissages successifs, de sorte que le fabricant de miroirs donna à ce miroir des propriétés telles, que le miroir était devenu un véritable miroir magique; mais il obtint ce résultat d'une façon tout à fait inattendue pour lui-même.

Explications. — Les explications possibles du phénomène présenté par certains miroirs japonais peuvent être divisées en trois classes :

1° Le dessin peut être gravé sur la face du miroir puis caché par le polissage.

2° La portion de la surface correspondant au dessin peut avoir une constitution moléculaire différente de celle du métal qui forme le reste du miroir.

La différence de constitution moléculaire peut produire les résultats suivants :

a. En déterminant dans la portion de la surface correspondant au dessin de la partie postérieure une attraction plus grande pour le mercure, on rend cette surface plus propre à être polie.

b. Lorsqu'on détermine une dureté plus grande dans le métal, celui-ci acquiert un meilleur poli.

c. La lumière peut être polarisée.

Cette différence dans la constitution moléculaire peut être produite :

a. Par la juxtaposition d'un autre métal;

b. En soumettant des portions du miroir à une action chimique;

c. En déterminant une densité différente, produite par l'inégalité de la vitesse du refroidissement;

d. Jamais par l'estampage, attendu que les miroirs japonais sont toujours coulés.

Le phénomène pourrait provenir de ce que la surface du miroir présente des inégalités, soit accidentelles, soit faites à dessein, qui déterminent une concavité relative dans la partie correspondant au dessin de la face postérieure, ce

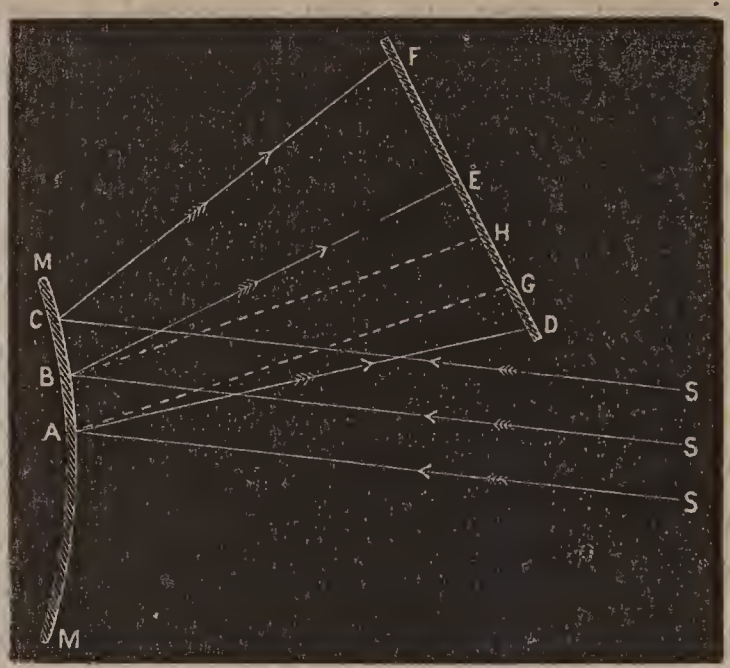
qui produit une concentration des rayons lumineux ou plutôt ce qui les fait diverger beaucoup moins que dans les portions du miroir légèrement convexes. La question sera résolue lorsqu'on sera parvenu à déterminer dans lequel de ces trois groupes de causes il faut ranger celles de la réflexion apparente de leur dos que présentent certains miroirs japonais.

Pour le reconnaître, nous répétâmes les expériences de Sir David Brewster, qui affirmait que la lumière réfléchie par les parties les plus épaisses du miroir était polarisée; cependant, même avec un bon appareil à polarisation, nous ne pûmes découvrir aucune différence sensible dans la lumière réfléchie par les différentes parties de la surface. Cette expérience n'ayant donné aucun résultat, nous nous sommes servis d'une méthode d'expérimentation très simple et qui paraît n'être venue à l'idée d'aucun des expérimentateurs qui nous ont précédés. Un jour, quelques-uns de nos élèves se servaient de lentilles pour tâcher de rendre encore plus visible la production du phénomène; il nous sembla alors que l'emploi de rayons lumineux ayant différents degrés de convergence ou de divergence devait nous donner la solution de la cause du phénomène. Si le phénomène était dû aux différences de l'état moléculaire de la surface, ce que l'on admettait le plus généralement, l'effet devait être indépendant du degré de convergence des rayons lumineux. D'un autre côté, si par hasard le phénomène était dû à des portions de la surface du réflecteur moins convexes que le reste, on pouvait s'attendre à voir se produire un phénomène inverse, si l'expérience, au lieu d'être faite à la lumière ordinaire du Soleil, était faite sous certaines conditions dans la lumière convergente; c'est-à-dire que les parties du miroir les plus épaisses apparaîtraient plus sombres au lieu d'être plus claires que le reste.

Les *fig.* 1-5, qui sont exagérées dans le but de les rendre plus distinctes, expliquent parfaitement ce phénomène. MM

(*fig.* 1) représente un miroir en bronze poli, légèrement convexe comme les miroirs japonais ordinaires. SA, SB, SC sont les rayons d'une source de lumière dont les rayons tombent parallèlement et sont réfléchis suivant AD, BE, CF sur un écran DF. Alors, si les surfaces AB et BC du miroir sont égales entre elles, la quantité de lumière tombant sur elles sera la même, et, si les surfaces éclairées DE et EF sont égales, elles seront également éclairées (*fig.* 1). Mais si une partie AB du miroir, pour une raison

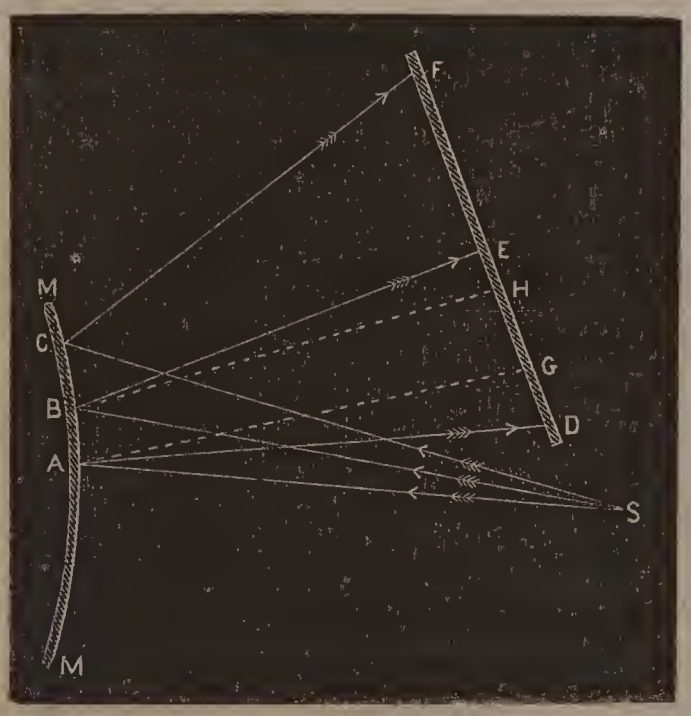
Fig. 1.



quelconque, est plus aplatie que le reste, la quantité de lumière tombant sur elle, au lieu d'être réfléchie de manière à éclairer la surface DE de l'écran, n'éclairera qu'une surface comme GH. Mais cette surface, étant plus petite que EF et recevant la même quantité de lumière, apparaîtra plus éclairée que EF. De plus, les espaces DG et HE ne reçoivent qu'une petite quantité de lumière; c'est pourquoi la surface GH apparaîtra plus éclairée à cause du contraste. Ce même raisonnement s'applique exactement à la *fig.* 2, dans laquelle le miroir est éclairé par un des rayons lumineux divergents du point S. Mais si nous considérons la *fig.* 3, où la lumière converge en un point

situé derrière la surface convexe et éloigné du miroir d'une distance équivalente à un peu moins de la moitié du rayon du miroir, alors, après réflexion, la lumière converge au point O situé en avant du miroir. Comme auparavant, la surface GH (qui est devenue le point G) est plus petite et par conséquent plus éclairée que la surface DE tant que l'écran est plus près du miroir que le point P, mais plus large et par conséquent plus obscure que D'E' lorsque

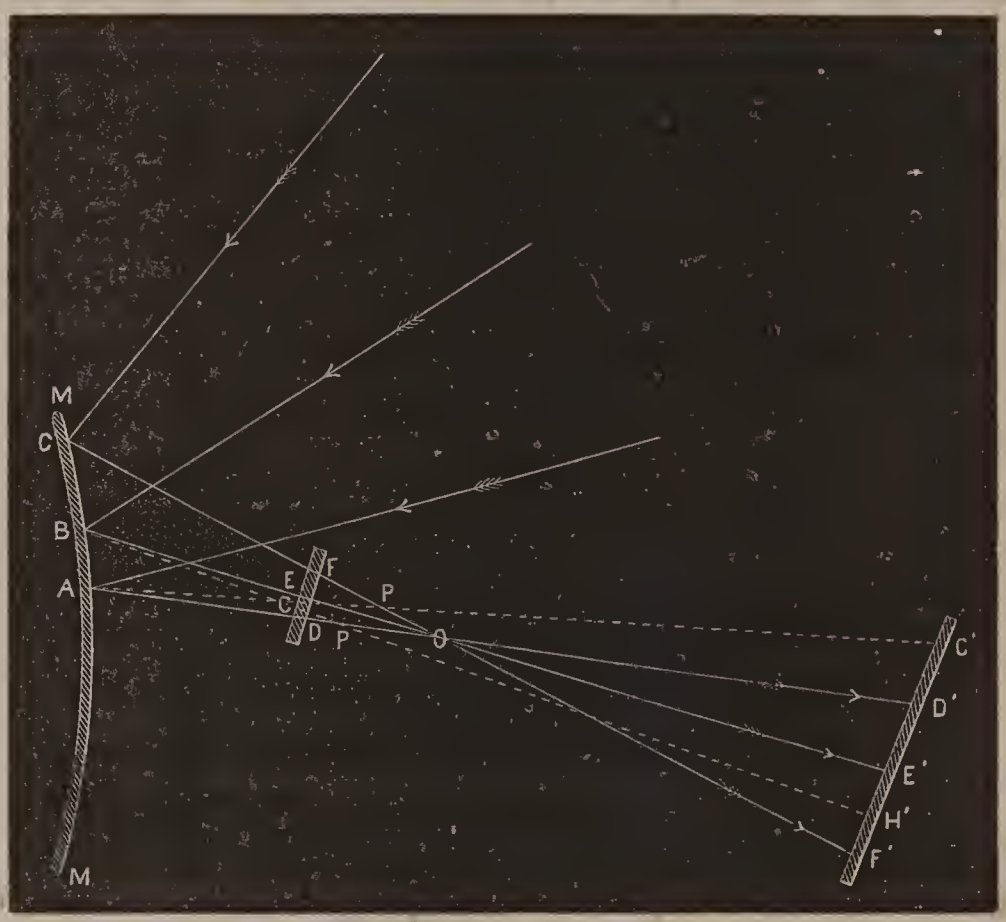
Fig. 2.



l'écran est plus éloigné du miroir que le point P. En d'autres termes, si le phénomène que présentent les miroirs japonais a pour cause la courbure des différentes parties de la surface présentant de légères différences, en disposant la lumière comme dans la *fig.* 3, le résultat devrait être une inversion du phénomène, lorsque l'écran est au delà de P (*fig.* 3), c'est-à-dire que, si les parties correspondant au dessin de la partie postérieure sont les plus planes, tandis que celles-ci devraient apparaître éclairées sur un fond sombre lorsque l'écran est dans la position DF, elles devraient apparaître sombres sur un fond éclairé lorsque l'écran est dans la position D'F'. C'est exactement ce que nos expériences nous ont démontré.

D'autre part, si le phénomène, ainsi que les expériences précédentes nous permettent de le conclure, est dû, non pas à l'inégalité du pouvoir réflecteur des différentes parties de la surface du miroir, mais à de petites inégalités de la surface, qui produisent une plus grande divergence des rayons lumineux tombant sur une partie plutôt que sur

Fig. 3.



une autre, si les rayons lumineux, faisant entre eux un angle très petit, ne se séparent pas d'une manière sensible avant d'avoir parcouru un certain espace, il s'ensuit que, lorsque l'écran est disposé très près du miroir, la réflexion apparente du dos, qui constitue la propriété magique du miroir, doit devenir invisible. C'est précisément ce qui se produit lorsque l'écran touche presque la surface polie.

Nous avons donc des raisons sérieuses de croire à la théorie de l'inégalité de courbure. Cependant, afin de démontrer d'une façon évidente la vérité de cette explica-

tion, nous avons déterminé une petite concavité et une petite convexité sur la face d'un de ces miroirs, en frappant avec un poinçon émoussé, recouvert avec soin par un coussin pour éviter de rayer la surface polie. Ainsi qu'on l'observe dans les expériences, la concavité réfléchit une image éclairée et la convexité une image sombre lorsque l'écran est dans la position DF; mais, lorsque l'écran est placé en D'F', c'est la convexité qui apparaît éclairée et la concavité sombre.

Nous ne pensons pas seulement que les parties les plus épaisses du miroir convexe sont plus planes que le reste, mais l'existence d'un foyer d'un faisceau divergent (ce qui est rendu évident par la position de l'écran dans la *fig.* 2) nous permet de conclure que dans certaines conditions la partie la plus épaisse est alors concave et a un rayon de 3^m à 4^m.

Selon les explications données par Ou-Tsen-hing à la fin du XIIIe siècle, le mur ou l'écran sur lequel l'image est projetée doit être près du miroir, recommandation qu'on a toujours trouvée indispensable à observer pour voir le phénomène se produire. Cette condition de la proximité du miroir de l'écran est indispensable uniquement parce que les rayons du Soleil tombant sur le miroir ne forment ni des rayons parallèles, ni divergents, ni convergents en un point unique, mais ne sont que la réunion d'un nombre incalculable de rayons très peu divergents. Par conséquent, sur chaque point du miroir tombent des rayons lumineux faisant chacun avec la surface du miroir un angle différant d'une façon très légère. Comme ces rayons après la réflexion marchent dans des directions légèrement différentes, ils éclaireront différents points de l'écran et, par conséquent, ne pourront produire l'image bien définie que lorsque l'écran sera très rapproché. Si l'on emploie la lumière du Soleil, d'après ce qui précède, l'écran ne devra pas être tenu si près du miroir que les

inégalités de la surface ne puissent produire une divergence sensible des rayons avant d'avoir frappé l'écran, et, ainsi que nous pouvons l'observer maintenant, pas si loin du miroir que les différents rayons tombant au même point soient séparés d'une façon sensible avant de tomber sur l'écran. Pour préciser ces conditions par un langage mathématique, nous dirons que l'écran ne doit pas être tenu si près du miroir que le produit de sa distance par l'angle compris entre les normales de deux parties adjacentes de la surface soit trop petit et pas si loin du miroir que le produit de cette distance par le diamètre angulaire du Soleil soit trop grand.

Cependant cette condition de la proximité de l'écran du miroir n'a pas une grande importance, car le phénomène peut être montré à un nombreux auditoire en faisant des projections sur un mur assez éloigné en ayant recours à un des moyens suivants :

I. Faire passer la lumière du Soleil à travers un petit trou, de façon que tous les rayons tombant sur le même point de la surface du miroir fassent le même angle avec la surface.

II. On peut obtenir le même résultat en faisant tomber la lumière du Soleil sur une lentille convexe ou sur un miroir concave qui la réfléchit en un foyer, puis la fait diverger d'un point unique, et en tenant alors le miroir japonais dans le rayon divergent à 8 pieds à peu près du foyer principal de la lentille ou de celui du miroir concave auxiliaire.

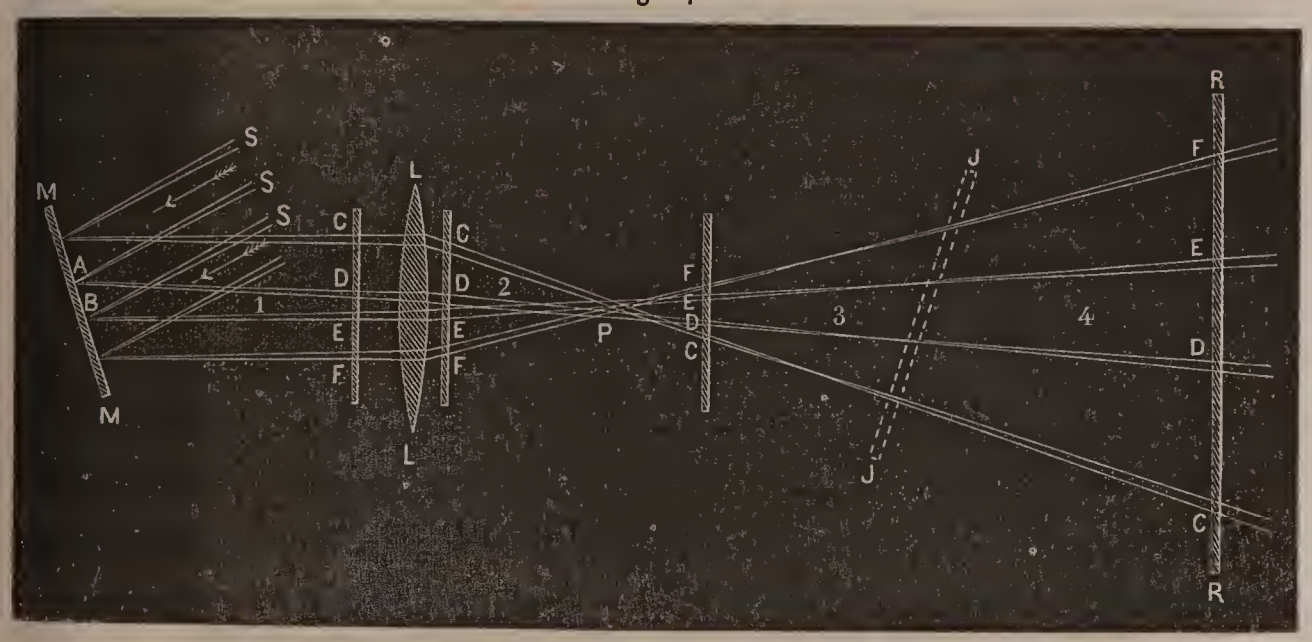
III. En éclairant le miroir avec la lumière divergente d'un point lumineux unique, situé à une certaine distance, comme par exemple celle du foyer électrique situé à l'autre extrémité de cette pièce, l'écran étant par conséquent à l'ombre de la lumière directe de la lampe.

IV. En faisant tomber les rayons lumineux sur le miroir japonais MM, qui est presque plan, et, après la ré-

flexion, en les faisant passer à travers une lentille convergente disposée de façon que l'écran RR (*fig.* 4) soit au delà du foyer principal P du miroir et de la lentille, et en même temps au delà de JJ, foyer conjugué du miroir, endroit auquel l'image du miroir japonais est formée par la lentille.

Ce dernier procédé donne des résultats meilleurs que ceux que l'on obtient généralement avec la lumière solaire

Fig. 4.



seule, parce que la lentille sépare les rayons tombant sur différents points du miroir japonais mieux qu'elle ne sépare ceux qui, venant de différents point du Soleil, sont réfléchis dans des directions différentes par la même petite portion du miroir japonais, de sorte que l'usage des lentilles corrige jusqu'à un certain point l'altération de l'image produite par le Soleil, qui n'est pas un point lumineux unique. La méthode IV économise également la lumière; si l'écran est éloigné, il peut être employé pour produire une grande image du dessin de la partie postérieure du miroir, mais le résultat est beaucoup moins satisfaisant que celui que l'on obtient par chacune des trois premières méthodes. Les deux premières en particulier, lorsque le miroir est placé dans une chambre

obscure à environ 14 pieds du point lumineux formé par un Soleil tropical, déterminent sur le mur une réflexion d'un aspect effrayant et qui a pu amener aux pieds des magiciens les pauvres ignorants du moyen âge.

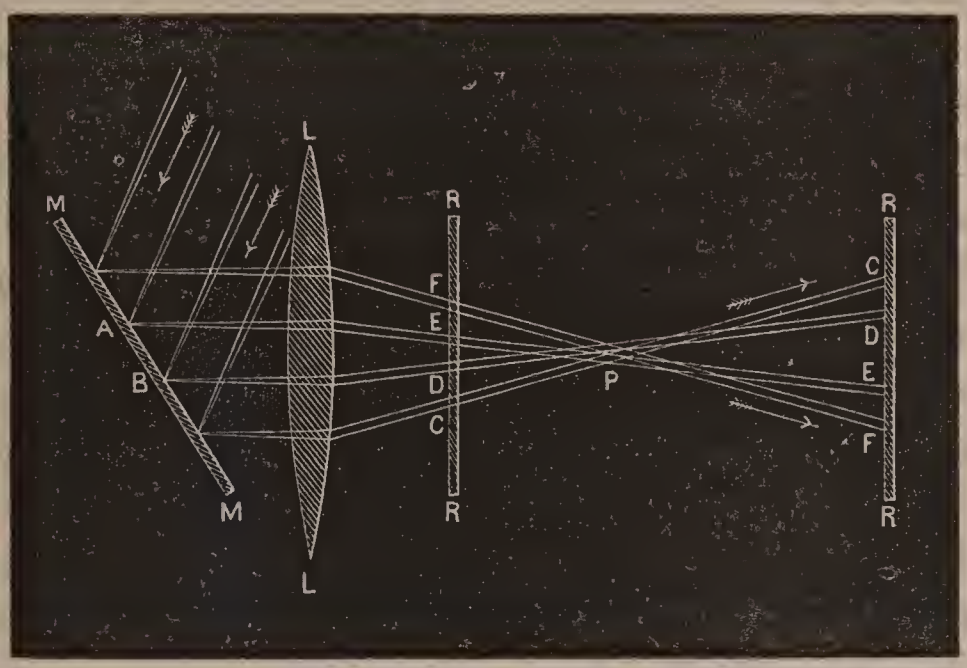
En se reportant à la disposition du miroir et de la lentille représentés dans la *fig.* 4, et en rappelant le raisonnement employé pour la démonstration des *fig.* 1, 2 et 3, nous sommes amenés à cette conclusion : si une portion AB du miroir est plus concave que le reste, cette portion doit paraître éclairée sur un fond obscur lorsque l'écran est tenu dans les positions I, II ou IV, puisque DE est plus petit que CD ou EF; mais, quand il est tenu en un point quelconque III, dans la région entre le foyer principal P et JJ, puisque DE est plus grand que CD ou EF, la portion concave doit apparaître sombre sur un fond relativement éclairé, tandis qu'à JJ, l'image étant uniformément éclairée, l'aspect du dessin devrait disparaître tout à fait; on s'attendrait alors à voir le passage de l'écran, soit en P, soit en JJ, produire un phénomène inverse, si la théorie sur les miroirs japonais que nous proposons est vraie.

D'autre part, imaginez-vous que la lentille LL s'avance progressivement vers le miroir jusqu'à ce qu'elle arrive dans une position très rapprochée, comme dans la *fig.* 5; en considérant la direction des rayons, nous voyons que toute partie concave AB du miroir doit paraître éclairée sur l'écran pour tous les points situés entre la lentille et le foyer principal P, mais qu'elle apparaîtra sombre sur un fond relativement éclairé dans toutes les positions de l'écran dans la région au delà de P. En disposant la lumière comme dans la *fig.* 4 et en plaçant l'écran successivement dans les positions I, II, III, JJ et IV, puis en faisant avancer la lentille vers le miroir japonais jusqu'à ce que la distance entre cette lentille et le miroir soit plus petite que la distance focale de la lentille, nos expériences nous ont démontré

que ce résultat ne pouvait être expliqué que par la théorie de l'inégalité de courbure.

Reportons-nous maintenant à la *fig.* 3, dans laquelle nous avons démontré qu'un rayon convergent produit un phénomène inverse, et nous verrons qu'il est impossible d'obtenir une image sombre et distincte d'un dessin sur un fond éclairé par l'emploi d'une seule lentille convergente. Ce fait doit être attribué en partie à l'emploi des faisceaux divergents de lumière tombant sur l'écran,

Fig. 5.



de sorte qu'il ne se forme aucune véritable image du dessin, et d'autre part à l'altération résultant d'un rayon de Soleil formé d'un certain nombre de faisceaux légèrement divergents, ce qui peut être jusqu'à un certain point corrigé, soit en ne laissant tomber qu'un petit rayon de lumière solaire sur une lentille convergente unique, soit en amenant avec une lentille la lumière solaire au foyer, et alors, avec une seconde lentille placée à quelques pieds de distance, en formant un autre faisceau de lumière convergent dans lequel on place le miroir convergent.

Nous fondant sur tout ce qui précède, nous sommes amenés à formuler une conclusion certaine : que la troi-

sième des explications proposées est la véritable, c'est-à-dire que le phénomène du miroir magique dépend uniquement de ce que les parties les plus épaisses sont plus aplaties que le reste de la surface convexe, et même quelquefois de ce qu'elles sont concaves.

Une nouvelle question se pose : pourquoi y a-t-il une inégalité de courbure dans les différentes parties de la surface? Jamais aucun miroir épais n'a réfléchi des dessins qui se trouvent à sa partie postérieure. Aucun de tous les beaux miroirs de l'Exposition nationale du Japon de 1877, qui furent mis à ma disposition pour faire des expériences dans une chambre obscure avec un point lumineux situé à 12 pieds de distance, n'a présenté le phénomène. Quelques vieux miroirs qui se trouvent au Musée de l'École impériale des Ingénieurs, ayant appartenu à la famille du dernier empereur du Japon, ne présentent en aucune façon le phénomène, et quelques vieux miroirs ronds, sans manche, avec lesquels nous avons fait également des expériences, n'ont pas donné de meilleurs résultats, à l'exception d'un seul qui avait environ 6 pouces de rayon et dont le propriétaire demandait plusieurs livres sterling. Ce fait suffit pour repousser la théorie de M. Prinsep, dans laquelle il dit qu'une partie du métal est rendue par l'estampage plus dure que le reste, de sorte que le degré de polissage de ces différentes parties doit être différent. D'autre part, ce n'est pas que le dessin soit moins bien exécuté sur le dos de ces miroirs choisis, puisque la meilleure partie et la plus soignée du miroir est le dessin; mais ce qu'il faut remarquer tout particulièrement, c'est que chacun de ces miroirs est beaucoup plus épais qu'un miroir japonais ordinaire et que sa surface est beaucoup moins convexe. Nous sommes tout naturellement amenés à rechercher comment la convexité est déterminée : le miroir est-il coulé ainsi, ou bien n'acquiert-il sa forme qu'après? A l'article MIROIR, dans les *Industries anciennes*

et modernes de l'empire chinois, on ne dit rien à ce sujet, et la Communication de M. Julien sur le miroir magique chinois à l'Académie garde également le silence sur ce point. Le professeur Peper dit : « Les miroirs sont-ils coulés dans un moule double dont un côté est en *intaglio* et l'autre en *relievo?* » mais il ne possède aucun document pour répondre à cette question. Nous n'avons trouvé aucun renseignement dans les Livres ou Manuscrits étrangers ou japonais sur la méthode employée pour produire la convexité dans les miroirs japonais, et nous avons été, par conséquent, obligés d'aller nous-mêmes demander des renseignements aux fabricants de miroirs. Bien que les magasins où l'on vend les miroirs soient assez nombreux à Tokio, il est très difficile de trouver des endroits où on les fabrique. On disait qu'il existait à Oji une fabrique; mais, après de longues recherches dans ce lieu, nous ne trouvâmes qu'une vieille femme et un peu d'amalgame de mercure, dans une petite baraque de 6 pieds de long sur 4 de large, comme seuls représentants de l'industrie des miroirs. Comme on sait qu'au Japon les femmes ne savent rien, il était inutile de lui faire des questions.

Une autre recherche faite plus tard, dans une autre direction, nous apprit que les miroirs n'étaient pas fabriqués à cette époque de l'année, parce que les moules étaient gelés. Nous trouvâmes des marchands de miroirs et des polisseurs, mais il nous fut impossible de trouver à Tokio quelqu'un qui fabriquât des miroirs. Nous avons découvert qu'il en est ainsi depuis que les miroirs communs viennent de l'ancienne capitale Kioto, située environ à 400 milles au sud de Tokio, et ce n'est que sur des ordres spéciaux que l'on fabrique des miroirs dans la capitale. Nous avons découvert cependant quelques individus fabricants et en même temps marchands de miroirs, desquels M. Kawaguchi recueillit beaucoup de renseignements importants. Comme ces renseignements ne se trouvent dans aucun Livre et

comme ils ont pour objet l'explication du miroir magique, nous sommes naturellement conduits à en parler ici :

Composition employée pour la fabrication des miroirs. — L'alliage suivant paraît être employé à Tokio pour la composition des miroirs :

Miroirs de première qualité.

Cuivre	75,2
Étain	22,6
Iyo-shirome	2,2

Miroirs de deuxième qualité.

Cuivre	81,3
Étain	16,3
Iyo-shirome	2,4

Miroirs de troisième qualité.

Cuivre	87,0
Étain	8,7
Iyo-shirome	4,3

Miroirs de quatrième qualité.

Cuivre	81,3
Tori-shirome	16,3
Iyo-shirome	2,4

Miroirs de cinquième qualité.

Cuivre	71,5
Tori-shirome	28,5

On appelle *iyo-shirome* un sulfure naturel de plomb et d'antimoine extrait des impuretés du minerai de plomb tiré des mines de la province Iyo, dans l'île de Shikoku. Le *tori-shirome* est un shirome contenant une certaine quantité de cuivre. Dans les *Transactions of the asiatic Society of Japan,* le Dr Geerts donne un alliage employé dans une des fonderies les plus considérables de Kioto et composé de la manière suivante :

Miroirs de première qualité.

Plomb	5
Étain	15
Cuivre	80

Miroirs de qualité inférieure.

Plomb	10
Shirome	10
Cuivre	80

MM. Champion et Pellet donnent pour résultat de leurs analyses de la matière des miroirs chinois :

Cuivre	50,8
Étain	16,5
Zinc	30,5
Plomb	2,2

Un des principaux fabricants de miroirs de Tokio nous dit qu'il ne met jamais de plomb ordinaire dans l'alliage depuis qu'il trouve que cela rend la face du miroir difficile à amalgamer ; que de plus, quand on coule le miroir, le plomb vient à la surface et altère l'alliage. Il trouve que le zinc produit les mêmes effets ; mais, comme il est indispensable de mettre une certaine quantité de plomb dans l'alliage, afin d'empêcher le métal d'être trop cassant, il emploie le shirome ou bien du sulfure de plomb et d'antimoine. Les principales sources de shirome, par ordre de valeur, sont celles des provinces du sud du Japon appelées :

I. Iyo, dans l'île de Shikoku ;

II. Shekishu ;

III. Choshu ;

IV. Tosa, dans l'île de Shikoku.

Le shirome provenant de la province de Tosa ne peut être employé pour les miroirs, car il contient trop de plomb.

Les miroirs de première qualité ne sont fabriqués que sur commande et l'on rencontre rarement des miroirs neufs de seconde et troisième qualités. Le stock ordinaire des magasins consiste en miroirs de quatrième qualité, dans lesquels il n'y a pas d'étain. L'absence d'étain et d'iyo-shirome dans la composition des miroirs de cinquième qualité donne une réflexion pâle, à cause de la difficulté de

l'amalgamation; aussi emploie-t-on peu la cinquième composition.

La composition des miroirs ordinaires est faite dans les mines de cuivre et envoyée dans les différentes fonderies de miroirs. Autrefois le métal pour les miroirs était préparé à Kioto, mais le commerce est très peu important aujourd'hui; on dit qu'il diminue depuis cent trente ans, époque où cette industrie avait acquis le maximum de son importance.

Moules pour les miroirs. — Ce qu'il y a de plus remarquable dans ces moules, c'est que, tandis que tous les miroirs japonais que l'on voit sont convexes, la surface de chacune des moitiés du moule est complètement plane. La matière employée pour la fabrication des moules est un mélange d'une espèce particulière d'argile que l'on trouve près de Tokio et d'Osaka, avec de l'eau et de la cendre de paille. Les deux parties s'adaptent parfaitement l'une à l'autre; après avoir été fabriquées avec cette matière plastique, on étend à la surface une couche épaisse d'un mélange demi-liquide de vieux creusets pulvérisés ou d'une poudre fine appelée *to-no-ko,* faite avec une espèce de pierre à aiguiser. Le dessin pour le dos du miroir est alors découpé directement dans une des moitiés du moule, ou bien un croquis dessiné sur du papier est appliqué dessus et sert de guide pour découper le dessin dans l'argile. Quelquefois, mais rarement, le dessin est frappé dans l'argile avec un dessin en bois découpé en relief. Lorsque le dessin est achevé, on applique à une moitié du moule un rebord du même mélange que celui employé pour la construction du moule et ayant une épaisseur égale à celle que l'on veut donner au miroir. Les deux moitiés sont alors séchées dans la fumée d'un feu de bois de sapin, rapprochées et réunies, puis déposées dans la boîte à coulage de manière à former un angle de 80° avec l'horizon, en ayant soin de mettre au-dessus la moitié du moule sur laquelle

le dessin a été découpé. Enfin, le métal fondu des miroirs est coulé en même temps dans un certain nombre de moules, que l'on casse lorsque le refroidissement est complet.

Les miroirs coulés dans un moule dans lequel le dessin a été découpé à la main sont appelés *ichi-mai-buki* (moules employés une seule fois) et sont considérés comme une preuve du talent des artistes selon que le dessin de la partie postérieure est plus ou moins bien découpé. Pour que les moules puissent resservir, on presse les deux moitiés, lorsque l'argile est malléable, sur un miroir ichi-mai-buki, et le dessin est conservé de cette façon ; mais les figures de la partie postérieure des miroirs coulés dans des moules pareils ne sont pas si nettes que celles des miroirs ichi-mai-buki, que l'on vend d'ailleurs beaucoup plus cher.

Courbure de la surface. — Le miroir brut est rendu presque uni par le raclage, qui enlèverait certainement toute convexité qui aurait pu être donnée au miroir par la fonte ; il serait donc complètement inutile d'avoir un moule convexe. Toutefois, lorsqu'on veut obtenir des miroirs convexes ou concaves d'un petit diamètre, on fabrique des moules dont les surfaces présentent une convexité ou une concavité. Mais, pour produire la faible convexité que l'on rencontre dans les miroirs japonais ordinaires, on emploie le procédé suivant lorsque le miroir est mince, et nous ne parlerons que de ceux-là, puisqu'ils sont les seuls qui présentent le phénomène dont nous nous occupons.

Le miroir est placé sur une planche où il est gratté ou plutôt rayé avec une tige de fer ayant $\frac{1}{2}$ pouce de diamètre et 1 pied de longueur, appelée *megebo,* de manière à produire une série de raies parallèles qui déterminent dans le miroir une convexité formant un angle droit avec les raies. Les raies sont toujours parallèles entre

elles, de sorte que le miroir devient légèrement cylindrique, l'axe du cylindre étant parallèle aux raies. Ce fait devient très apparent par l'application d'un cordon droit dans différentes directions sur la face d'un miroir qui n'a pas encore été poli et qui n'a été rayé qu'une fois. Une série de raies est produite avec le megebo de manière à former des angles droits avec les précédentes, puis on fait une troisième série de raies entre les deux précédentes et ainsi de suite. Le miroir devenant chaque fois légèrement cylindrique et l'axe du cylindre étant chaque fois parallèle au sens des raies, la forme définitive du miroir est donc convexe. Quelques ouvriers préfèrent produire des raies ayant la forme de petites spirales, d'autres en forme de grandes spirales, mais le principe général de la méthode employée pour leurs miroirs est toujours le même ; la face du miroir est rayée avec un poinçon émoussé et devient légèrement convexe, ce qui détermine une concavité à la partie postérieure.

Après l'opération avec le megebo, le miroir est rayé légèrement avec un instrument à racler, pour faire disparaître les raies et pour rendre la surface uniforme pour le polissage. Lorsqu'il s'agit de miroirs épais, la convexité est d'abord découpée avec un couteau, puis on se sert de la tige en fer que l'on appelle *megebo*. Si le fabricant trouve, en appliquant de temps en temps la face du miroir contre un modèle concave en argile dur et en le faisant tourner sous une petite pression, qu'une portion de la surface n'est pas en contact avec le modèle, ou, en d'autres termes, qu'il a coupé trop profondément, il se sert alors du megebo jusqu'à ce qu'il ait donné au miroir un degré de convexité convenable.

Maintenant, comment cet instrument, en passant sur la face du miroir, peut-il le rendre convexe? Pendant l'opération, il est visiblement concave ; le métal doit donc plier sous l'action de la pression et, par une sorte d'élasticité,

revenir en arrière dès que la pression cesse. On peut parfaitement admettre que les parties les plus épaisses du miroir, cédant moins à la pression que les parties plus minces, soient moins convexes ; il est même permis de penser qu'elles ne reviennent pas sur elles-mêmes et qu'elles conservent la forme que leur a donnée l'instrument, c'est-à-dire qu'elles restent concaves. D'un autre côté, puisque nous savons qu'en faisant des raies sur la face du miroir on la rend convexe et le dos concave, ne pouvons-nous pas en conclure qu'une raie profonde sur le dos peut rendre le dos convexe et l'autre face concave ? Or cette concavité explique le phénomène dont nous avons parlé plus haut : qu'une ligne plus claire apparaît sur l'écran dans la réflexion de la lumière solaire, lorsqu'il y a une raie à la partie postérieure du miroir.

Il semble donc que les propriétés magiques des miroirs de l'Est ne sont le résultat d'aucun artifice, ni de la juxtaposition d'un autre métal, ni de la dureté que l'on donne à certaines parties en les frappant, mais qu'elles résultent de la propriété naturelle de certains bronzes minces de plier sous l'action d'une certaine pression et de prendre une forme précisément opposée à celle qu'on lui a donnée, dès que la pression cesse. Cette force vient d'une part du megebo, et d'autre part du polissage, qui tend également à rendre les parties les plus fines plus convexes que celles qui sont les plus épaisses.

Polissage. — Lorsque l'on a cessé de produire des raies avec le megebo, le miroir est d'abord poli avec de la pierre à aiguiser appelée *iyodo*, pierre de la province de Iyo, ou *shiroto*, pierre blanche. Puis on emploie du *ten-shimado*, pierre de la province Tsushima, ou de la poudre *to-no-ko*, dont nous avons parlé plus haut. On prend alors un morceau de charbon de bois provenant de l'arbre *ho* (*Magnolia hypoleuca*) et on le frotte sur la surface. La face devient alors complètement lisse, mais généralement on

y rencontre encore quelques cavités ; le fabricant les comble avec des boules de cuivre de dimensions variables qu'il a sous la main et qui sont faites avec les cendres d'un fourneau de cuivre. Lorsque ces cavités sont comblées, elles sont bien frottées, afin de n'être pas visibles à l'œil ; mais pourtant on les voit facilement en regardant le miroir obliquement.

C'est sans doute la présence de ces morceaux de cuivre dans les miroirs que Ou-Tsen-hing vit cassés, qui lui fit croire que le phénomène des miroirs magiques était produit par la superposition de cuivre plus dense dans la partie de la surface du miroir correspondant exactement au dessin du dos.

Lorsque la surface du miroir a été rendue complètement lisse, on y étend, avec la main ou avec un pinceau, un amalgame qui, selon les fabricants de Tokio, est composé de moitié d'étain et de moitié de mercure avec peut-être quelques traces de plomb, ou bien, selon l'analyse de MM. Champion et Pellet (*Industries de l'empire chinois*) :

Étain	69,36
Mercure	30
Plomb	0,64

Le miroir est enfin nettoyé avec une sorte de papier très doux, *mino-gami* (papier de la province de Mino), qui est considéré comme rayant la surface encore moins que la soie. On n'a jamais employé le cuir pour polir, car c'eût été une impiété que de souiller un objet aussi sacré qu'un miroir en le touchant avec la peau d'un animal ; sous l'ancien régime féodal du Japon, les ouvriers en peaux, les selliers, etc., appartenaient à la classe des parias.

Lorsque les miroirs ont besoin d'être rendus brillants parce que leur surface s'est ternie, on la frotte avec la pâte que déterminent les rasoirs lorsqu'on les aiguise sur une pierre à rasoir.

PRODUCTION ARTIFICIELLE DES MIROIRS MAGIQUES;

PAR MM. A. BERTIN ET J. DUBOSCQ.

Parmi les expériences imaginées pour établir la théorie des miroirs magiques de Person, il n'en est pas de plus frappante que celle de M. Govi sur l'effet de la chaleur.

Nous avons d'abord répété cette expérience sur un miroir que M. Dybowski, professeur à l'Université française de Yedo, avait rapporté du Japon. Ce miroir, très peu magique à froid, le devient, en effet, complètement quand on le chauffe.

Nous l'avons ensuite fait mouler et reproduire, non pas en bronze japonais, mais simplement en métal de cloche. Un premier exemplaire a été travaillé brutalement sur le tour, pour le rendre magique; mais il s'est cassé. Un second a été travaillé doucement dans un bassin, puis la surface polie a été nickelée; mais il n'est pas devenu magique. Seulement il prend cette propriété à un très haut degré quand on le chauffe, et même il en a gardé des traces depuis qu'il a été chauffé plusieurs fois. Plusieurs autres miroirs japonais que nous avons chauffés nous ont donné des résultats analogues.

L'expérience des raies tracées sur le dos d'un miroir métallique (expérience due à Maillard et perfectionnée par M. Govi) réussit mal avec le plaqué d'argent, parce que sa surface est toujours mauvaise, quoiqu'il donne de bonnes images; mais elle réussit très bien avec des miroirs plus épais. Des caractères romains ont été gravés derrière un petit miroir japonais, à côté de caractères chinois en relief qui s'y trouvaient déjà. Quand on le chauffe, ces caractères apparaissent nettement dans la lumière réfléchie, les premiers en noir, les seconds en blanc, comme toujours.

En répétant les expériences de M. Govi, nous n'avons

pas tardé à reconnaître combien il était difficile de chauffer le miroir partout également, et nous avons pensé que le changement de courbure qu'il s'agit de produire s'obtiendrait bien plus uniformément par la pression. Nous avons donc construit une boîte plate en laiton, fermée d'un côté par le miroir métallique et de l'autre par un disque portant à son centre un ajutage, qu'on peut relier, par un tube en caoutchouc, avec une pompe de compression à main. Dès qu'on fait agir la pompe, l'effet se produit et il est complet au premier coup de piston ; la pression est alors d'environ 2^{atm}. Notre miroir japonais donne alors de très belles images ; la copie que nous en avons faite, et qui ne donne rien à l'état ordinaire, devient un miroir magique aussi parfait que tous ceux que nous a montrés M. Ayrton dans la conférence qu'il a faite récemment à Paris. Un miroir en laiton nickelé, derrière lequel sont gravées des figures en creux à côté d'ornements en relief formés par des lames de fer-blanc soudées, devient très magique par la pression et donne en même temps l'image noire des dessins en creux et l'image blanche des dessins en relief.

Ces expériences se font avec la lumière divergente, soit au soleil, soit à la lampe Drummond; mais avec un bec de gaz la lumière est trop faible.

En résumé, en copiant les miroirs japonais, on peut faire maintenant des miroirs magiques par un travail convenable, et on peut les rendre tous magiques par la pression, d'une manière beaucoup plus parfaite que par la chaleur.

Un miroir métallique façon japonaise, surtout s'il porte à la fois des ornements en relief et des dessins en creux, constitue, avec la boîte à pression, un appareil des plus curieux et tout à fait digne de prendre place dans nos cabinets de physique.

EXPÉRIENCES SUR LA DÉCHARGE DISRUPTIVE

AVEC LA PILE A CHLORURE D'ARGENT [1];

PAR MM. WARREN DE LA RUE ET HUGO W. MULLER.

Extrait par M. MASCART.

TROISIÈME PARTIE [2].

Différence de potentiel dans un tube à décharges.

Dans la deuxième Partie des expériences déjà publiées, on a constaté que la différence de potentiel nécessaire pour provoquer la décharge dans les tubes à gaz raréfiés diminue d'abord avec la pression, pour augmenter ensuite, quand la pression continue de décroître, jusqu'à ce que le courant produit par une pile de 11000 éléments soit totalement interrompu.

Le Mémoire précédent renferme quelques nombres dont on peut déduire le *potentiel du tube,* c'est-à-dire la différence de potentiel nécessaire pour y provoquer la décharge, à certaines pressions; mais il a paru nécessaire de faire dans ce but spécial une série continue de déterminations à potentiel constant, avec la pile de 11000 éléments pour toutes les expériences.

Nous avons employé un nouveau tube n° 162, de $0^m,84$ de longueur et $0^m,05$ de diamètre, renfermant de *l'hydrogène.* Une des électrodes avait la forme d'un anneau, l'autre d'un fil droit disposé suivant l'axe, avec une distance entre elles de $0^m,755$.

(1) *Phil. Trans. of the R. S. of London,* Part I, vol. CLXXI, p. 65.

(2) *Voir,* pour la première Partie, *Annales de Chimie et de Physique,* 5e série, t. XIII, p. 433, et pour la deuxièm Partie, t. XV, p. 289.

On évaluait la résistance du tube en déterminant successivement l'intensité du courant, à l'aide d'une boussole des tangentes, lorsque la pile était fermée d'abord en court circuit, puis quand elle était fermée par le tube. Une Table calculée d'avance donnait la résistance totale en fonction de la déviation; la différence des deux nombres représentait la résistance du tube. Toutefois, on suppose ici pour le calcul que l'interposition du tube dans le circuit est assimilable à celle d'un fil métallique; la résistance réelle du tube doit être plus faible s'il existe au moment de la décharge une force électromotrice opposée à celle de la pile, ou une polarisation des électrodes.

Ainsi, dans une expérience à la pression de $35^{mm},5$, la première déviation fut de 61°, correspondant à une résistance totale de $230\,000^{ohms}$, la seconde de 7°, indiquant une résistance totale de $3\,383\,000^{ohms}$. La résistance du tube était donc $3\,153\,000^{ohms}$, et la différence de potentiel des électrodes, évaluée en éléments, était

$$11000 \times \frac{3153000}{3383000} = 10250.$$

Les déviations ne sont pas tout à fait les mêmes suivant que l'électrode annulaire est positive ou négative.

La décharge commence à passer à la pression de $35^{mm},5$ et la différence de potentiel est alors de 10250 éléments. Cette différence diminue d'abord avec la pression : elle n'est plus que de 430 éléments pour la pression de $0^{mm},642$ ou 845 M (millionièmes d'atmosphère) et se relève ensuite très rapidement. A la pression de $0^{mm},002$ ou 3 M, la pile entière est juste suffisante, et la décharge ne passe plus pour une pression de $0^{mm},00137$. Si la pression est réduite à $0^{mm},000055$ (0,07 M), la décharge d'une bobine d'induction capable de donner dans l'air des étincelles de $0^{m},025$ est également interceptée.

En faisant de l'anneau l'électrode négative, les potentiels

du tube ont été plus faibles en général, et un minimum de 388 a eu lieu pour la pression de $0^{mm},822$; mais la marche des phénomènes était tout à fait la même.

La courbe de la *fig.* 1 donne tous les résultats obtenus avec l'anneau positif. On a pris pour abscisses les racines cubiques des pressions, c'est-à-dire des longueurs proportionnelles au nombre des molécules qui se trouvent sur la ligne qui joint les deux électrodes, et pour ordonnées le nombre des éléments.

Dans la *fig.* 2 on a pris comme abscisses les pressions elles-mêmes, évaluées en millionièmes d'atmosphère, et l'on a tracé une courbe continue qui représente le mieux possible la moyenne des observations. On en déduit les nombres suivants :

Pression en millionièmes d'atmosphère.	Nombre d'éléments.	Accroissement par 1000 M.
845 M	430	
1000	1000	
1500	1780	1190
2000	2190	
3000	2780	590
4000	3230	475
5000	3660	430
6000	4030	370
7000	4380	350
8000	4750	370
9000	5070	320
10000	5380	310
11000	5710	330
12000	6030	320
13000	6350	320
14000	6630	280
15000	6900	270
16000	7160	260
17000	7400	240

Fig. 1.

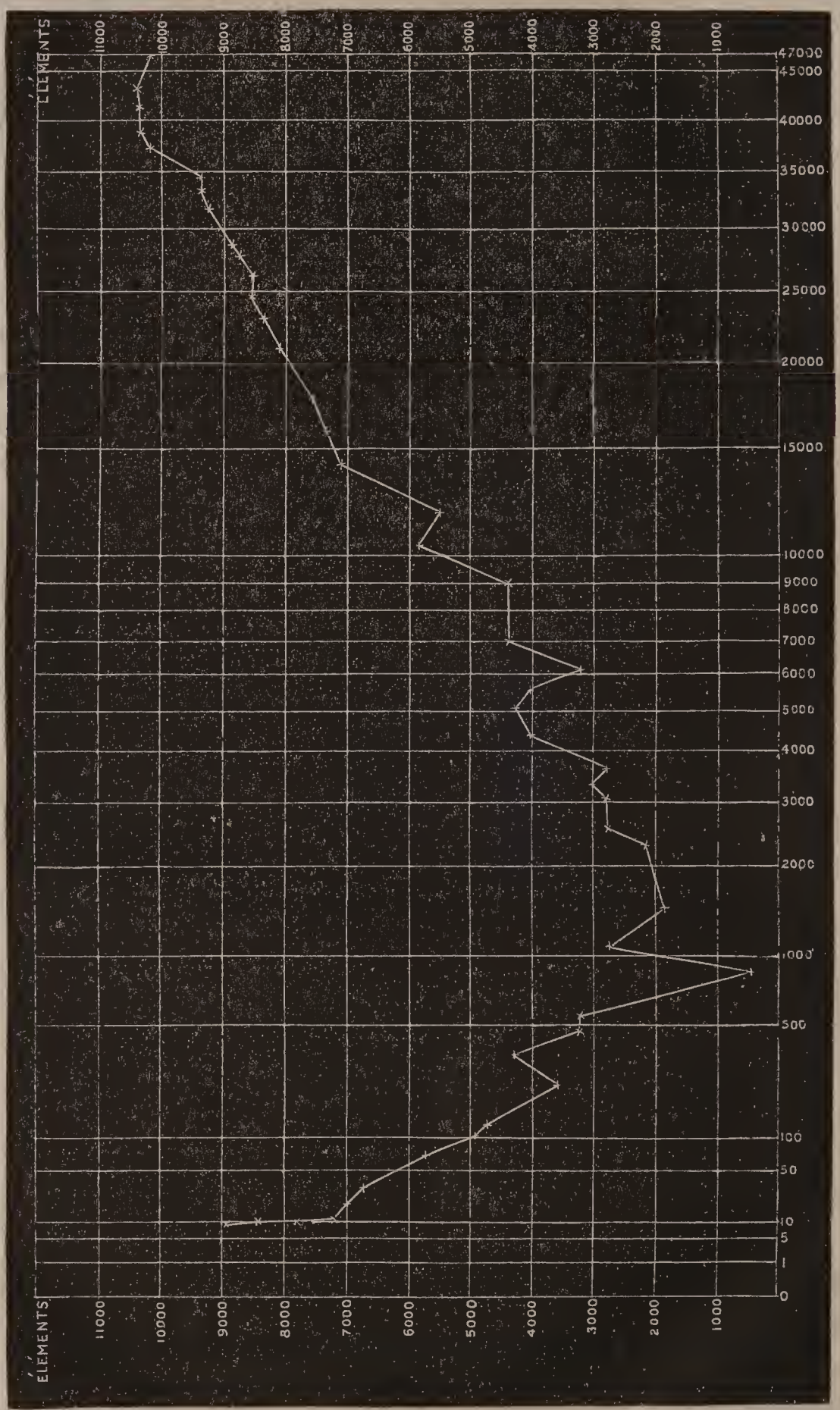
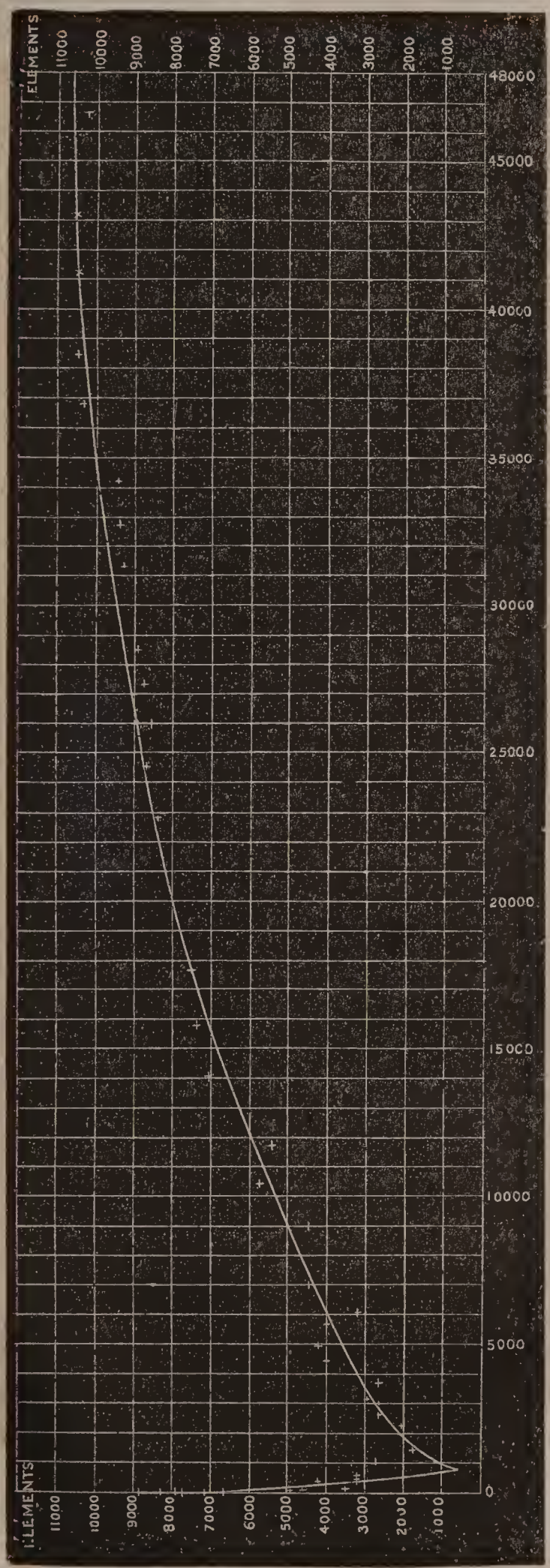

ÉLÉMENTS
11000
10000
9000
8000
7000
6000
5000
4000
3000
2000
1000
47000
45000
40000
35000
30000
25000
20000
15000
10000
9000
8000
7000
6000
5000
4000
3000
2000
1000
500
100
50
10
5
1
0

Fig. 2.


ÉLÉMENTS
11000
10000
9000
8000
7000
6000
5000
4000
3000
2000
1000
0
5000
10000
15000
20000
25000
30000
35000
40000
45000
48000

Pression en millionièmes d'atmosphère.	Nombre d'éléments.	Accroissement par 1000 M.
M		
17000	7400	
		230
18000	7630	
		210
19000	7840	
		180
20000	8000	
		180
21000	8180	
		160
22000	8340	
		150
23000	8490	
		140
24000	8630	
		170
25000	8800	
		160
26000	8960	
		140
27000	9100	
		150
28000	9250	
		140
29000	9390	
		140
30000	9530	
		120
31000	9650	
		120
32000	9770	
		110
33000	9880	
		100
34000	9980	
		90
35000	10070	
		80
36000	10150	
		80
37000	10230	
		70
38000	10300	
		60
39000	10360	
		60
40000	10420	
		55
41000	10475	
		45
42000	10520	
		30
43000	10550	
		30
44000	10580	
		10
45000	10590	
		10
46000	10600	
		0
47000	10600	

Afin d'obtenir une courbe plus claire pour les pressions inférieures à celle du minimum de résistance, on a pris

comme abscisses, comptées de droite à gauche, des longueurs proportionnelles à la distance moyenne des molécules, c'est-à-dire en raison inverse de la racine cubique de la pression, ce qui a eu pour résultat de dilater le diagramme dans cette portion de la courbe et de réduire l'échelle pour les pressions plus élevées (*fig.* 3).

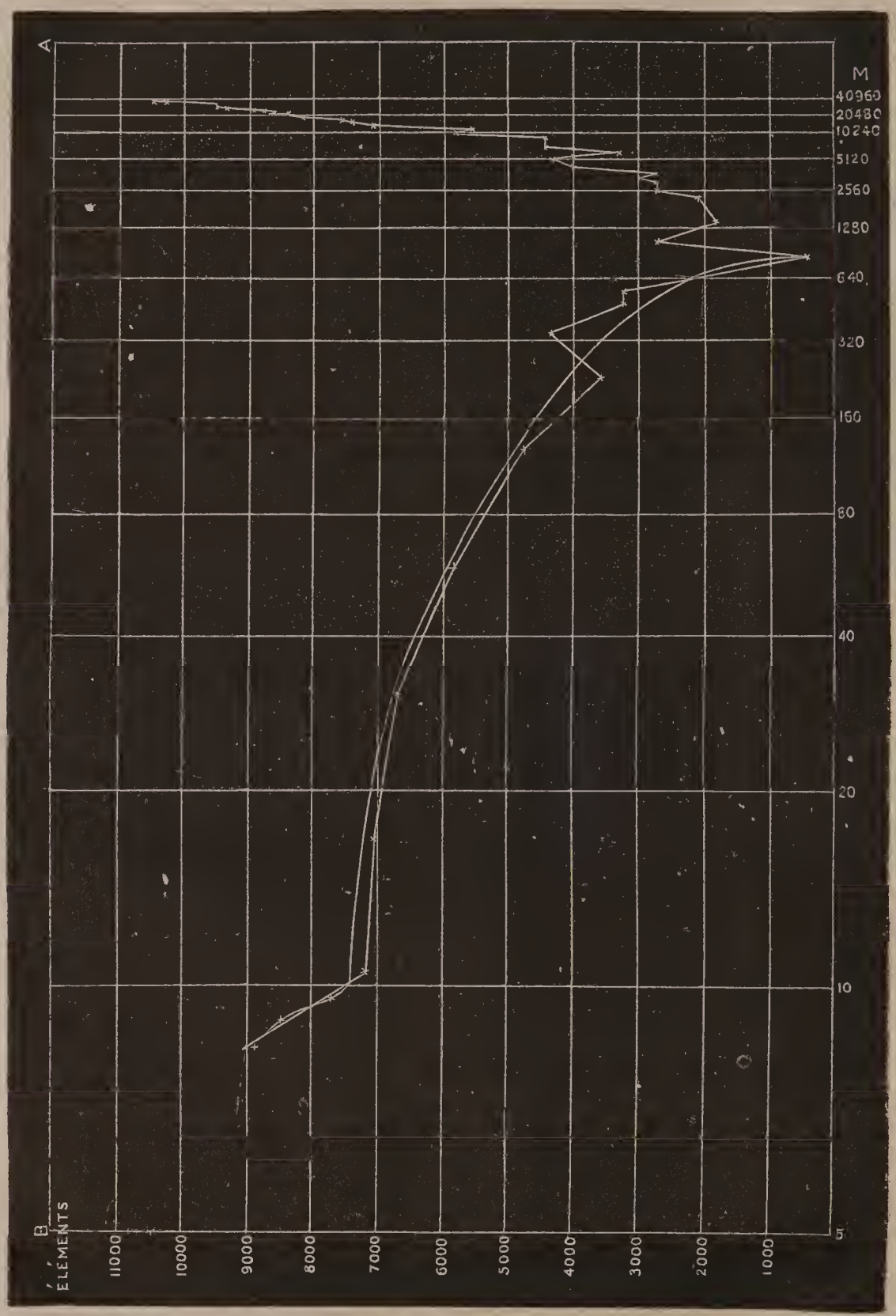
De la courbe continue qui représente la moyenne des expériences on déduit :

Pression en millionièmes d'atmosphère.	Nombre d'éléments.	Diminution d'éléments par un accroissem^t de 10 M.
M 8	9600	
9	8460	11400
10	7500	9600
20	7080	420
30	6722	358
40	6390	332
50	6090	300
60	5820	270
70	5625	195
80	5445	180
90	5280	165
100	5145	135
200	4200	94,5
300	3600	60
400	3120	48
500	2670	45
600	2280	39
700	1830	45
800	1320	51
900	1160	16
1000	1000	16

Les phénomènes de stratification observés avec ce tube n° 162 pendant le cours des expériences sont semblables à ceux qui ont été déjà signalés pour des tubes analogues.

Une phase curieuse constatée déjà avec le tube n° 145

Fig. 3.



mérite une attention spéciale; elle est représentée dans la *fig.* 1 (*Pl. I*), d'après des photographies. La pression était

de $0^{mm},747 = 983$ M, et la différence de potentiel du tube de 4800 éléments.

L'électrode rectiligne est positive, et la photographie a été obtenue en sept secondes. Plusieurs des strates en forme de coupe, à partir de la troisième, sont suivies d'une série secondaire de langues lumineuses, qui apparaissaient et disparaissaient alternativement au même point, de sorte que la photographie restait parfaitement nette.

En introduisant une résistance de 230000^{ohms}, on obtint la phase de la *fig.* 2 (*Pl. I*) d'après une photographie en sept secondes. Le phénomène un peu confus qui existait au voisinage du pôle positif se dessine plus nettement; les strates doubles sont devenues immobiles et ont pris la forme d'un X. En répétant l'expérience avec un autre tube, n° 73, j'ai constaté que les strates ont des positions fixes.

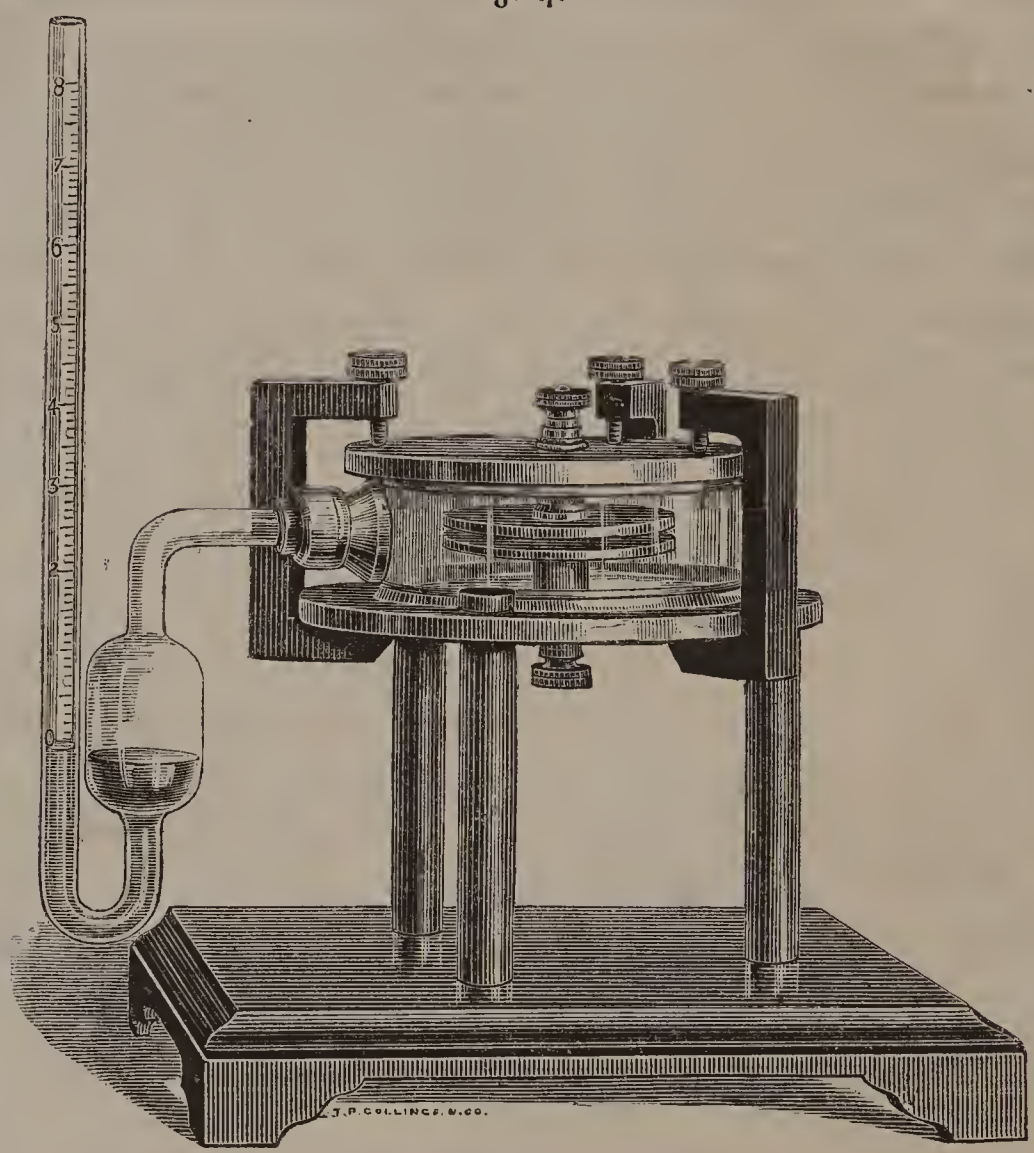
Ces expériences n'ont pas été répétées sur d'autres tubes, parce que le circuit doit être fermé trop longtemps pour obtenir dans la boussole des déviations constantes, ce qui compromet beaucoup l'existence de la pile. Pour ménager la pile, nous avons employé d'autres méthodes, qui seront indiquées brièvement dans l'Appendice à ce Mémoire.

Décharge entre deux disques à distance constante et sous des pressions variables.

Nous avons cherché d'abord, à l'aide de l'appareil représenté *fig.* 4, s'il se produit une condensation ou une dilatation des gaz au voisinage des électrodes avant la décharge. Un système de deux disques est enfermé dans une cloche, en forme de cylindre surbaissé, qui communique avec un manomètre à eau ou acide sulfurique. Les deux disques étaient écartés de $3^{mm},3$, distance maximum à laquelle pouvait passer la décharge des 11 000 éléments sous la pression atmosphérique. En réduisant la pile à 9800 éléments, il ne fut pas possible de constater le moindre chan-

gement dans la pression du gaz au moment où l'on établissait les communications. Le résultat de cette expérience est donc entièrement négatif.

Fig. 4.



Dans les expériences de décharges, les disques avaient 38^{mm} de diamètre et étaient montés sur le micromètre à étincelles décrit précédemment (Ire Partie, *fig.* 6). Après les avoir réglés à la distance explosive maximum ($3^{mm},3$) qui correspondait à la pression atmosphérique pour la pile de 11 000 éléments, on plaçait l'appareil dans l'intérieur d'une cloche à vide (Ire Partie, *fig.* 17). On vérifiait que la pile de 11 000 éléments provoquait la décharge; on opérait ensuite avec un nombre d'éléments moindre, et l'on diminuait la pression jusqu'à réapparition de la décharge.

Les expériences ont porté sur l'*air*, l'*hydrogène* et l'*acide carbonique*. Si on les traduit par une courbe, avec les pressions comme abscisses et le nombre des éléments comme ordonnées, ces expériences sont représentées très exactement dans chaque cas par une branche d'hyperbole. En prenant sur la ligne des abscisses 1^{mm} pour 2500 M, et sur celle des ordonnées 1^{mm} pour 25 éléments, ces hyperboles sont presque équilatères. Le rapport de l'axe réel (pressions) à l'axe imaginaire (potentiels) est en effet :

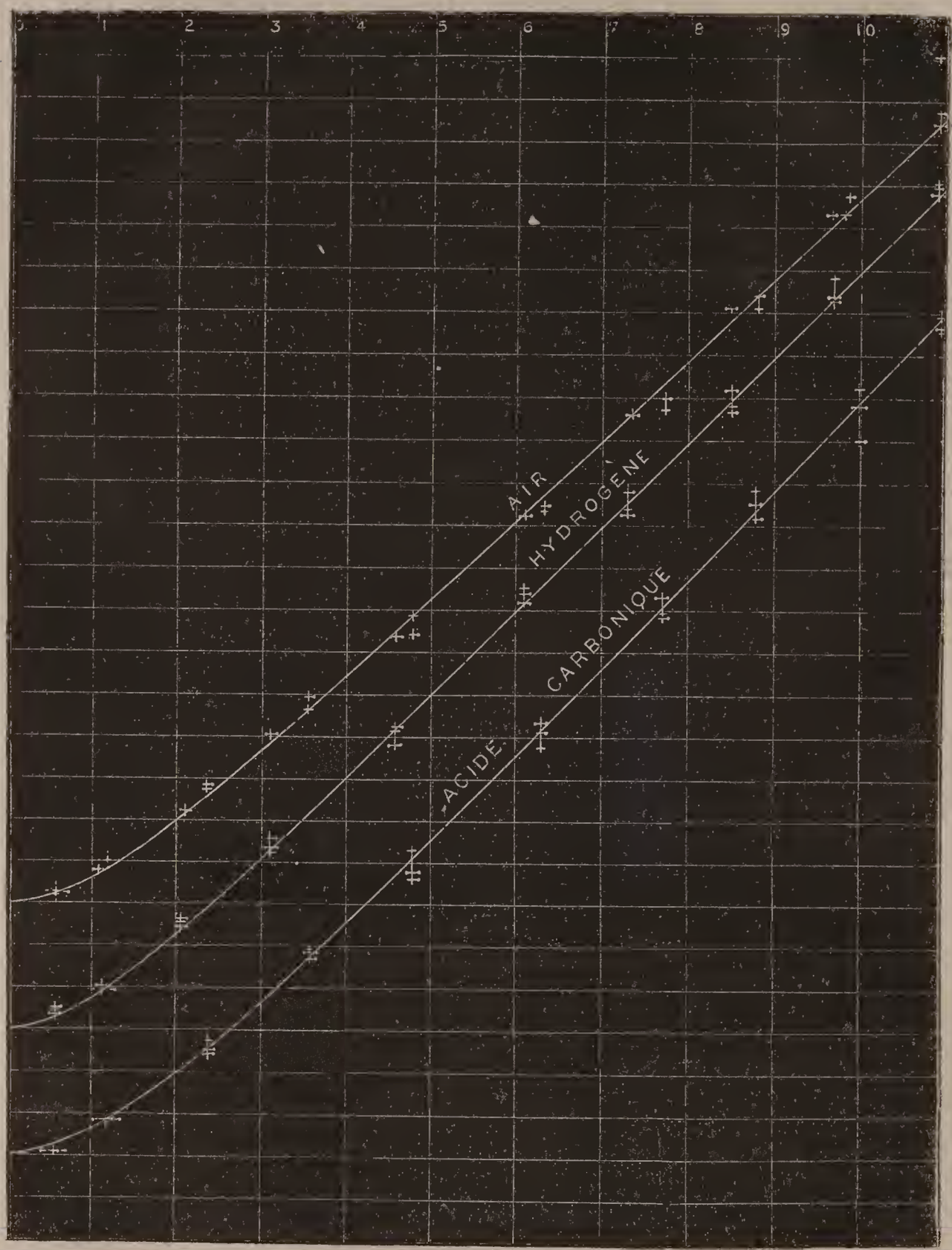
Pour l'air.....	0,9665
» l'hydrogène.....	1,0170
» l'acide carbonique.	1,0690

Dans la *fig.* 5, qui est une réduction de la planche originale, une division verticale correspond à $\frac{50000}{1000000}$ d'atmosphère et une division horizontale à 1000 éléments; on a représenté chacune des séries d'expériences soit par une croix simple, soit par une croix munie d'un point ou de deux points, et les courbes continues sont des hyperboles tracées en prenant pour les axes les valeurs précédentes. On voit que ces courbes représentent très fidèlement les moyennes des expériences. L'origine des ordonnées a été déplacée pour les différentes hyperboles, parce qu'en les rapportant au même centre elles auraient été presque complètement superposées.

Des expériences antérieures décrites dans la première Partie nous ont conduit à la même relation entre les potentiels et les distances quand, à pression constante, on fait passer la décharge entre deux surfaces sphériques ou entre deux disques. Le rapport des axes des hyperboles est alors, en représentant par la même longueur $\frac{1}{100}$ de pouce pour les abscisses (distance explosive) et 1000 éléments pour les ordonnées,

Avec les sphères...	1,240	Moy. = 1,267
Avec les disques...	1,285	

Fig. 5.



Dans le cas des surfaces sphériques, les points déterminés par la moyenne d'un grand nombre d'expériences s'écartent très peu de l'hyperbole correspondante. L'accord est moins satisfaisant pour les disques, où le nombre des expériences a été beaucoup moindre. On remarque cependant qu'avec des potentiels faibles la distance explosive est plus grande que ne l'indiquerait la courbe hyperbolique.

TABLEAU I. — *Différence de potentiel à distance constante.*

Pression en millionièmes d'atmosphère.	AIR		HYDROGÈNE		ACIDE CARBONIQUE	
	d'après la courbe.	d'après l'observation.	d'après la courbe.	d'après l'observation.	d'après la courbe.	d'après l'observ.
	él	él	él	él	él	él
5000	391,5	250	355,0	250	413,5	275
15000	690,0	575	626,5	525	722,5	625
25000	905,5	825	823,5	750	949,0	850
50000	1332,0	1275	1215,5	1200	1381,0	1300
75000	1692,0	1625	1549,0	1575	1739,5	1700
100000	2021,0	2000	1854,0	1925	2062,5	2025
150000	2632,5	2650	2425,0	2525	2652,5	2650
200000	3211,0	3250	2967,5	3075	3202,5	3200
250000	3771,5	3825	3495,5	3625	3730,0	3725
300000	4321,5	4400	4014,0	4150	4244,0	4250
400000	5402,0	5475	5035,0	5175	5246,0	5275
500000	6467,5	6550	6043,0	6125	6226,5	6275
600000	7523,0	7600	7044,5	7100	7195,0	7225
700000	8575,5	8625	8041,0	8050	8156,5	8200
800000	9623,5	9625	9035,0	9000	9112,0	9150
900000	10670,0	10600	10026,5	9975	10064,5	10100
1000000	11712,0	11600	11017,0	10925	11013,5	11100

En ajoutant quelques expériences nouvelles à celles que nous avons faites autrefois sur la distance explosive à pression constante, nous en avons déduit le Tableau suivant, qui résume les résultats obtenus avec des disques de 38^{mm} de diamètre.

Ce Tableau ne reproduit pas les nombres mêmes des ex-

périences, mais ils ne présentaient avec les nombres donnés par la courbe que des différences insignifiantes.

TABLEAU II. — *Distance explosive à pression constante dans l'air.*

Force électromotrice en volts.	Distance explosive en centimètres.	Différence de potentiel par centimètre.	INTENSITÉ DE LA FORCE électromagnétique.	INTENSITÉ DE LA FORCE électrostatique.
		V		
1000	0,0205	48770	4,88	163
2000	0,0430	46500	4,65	155
3000	0,0660	45450	4,55	152
4000	0,0914	43770	4,38	146
5000	0,1176	42510	4,25	142
6000	0,1473	40740	4,07	136
7000	0,1800	38890	3,89	130
8000	0,2146	37280	3,73	124
9000	0,2495	36070	3,61	120
10000	0,2863	34920	3,49	116
11000	0,3245	33900	3,39	113
11309	0,3378	33460	3,35	112

$\times 10^{12}$

Étude de l'arc de décharge.

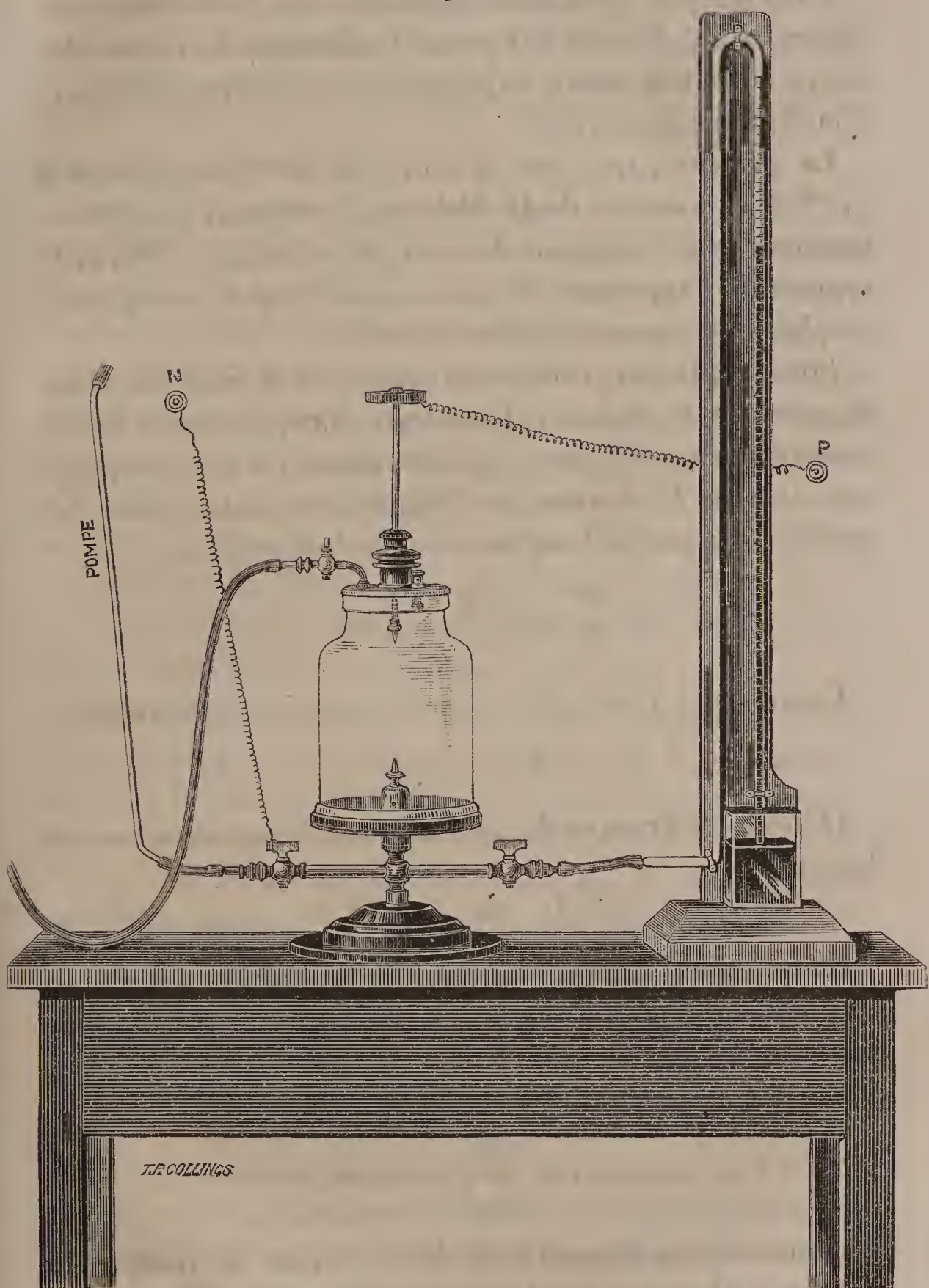
Nous avons dit dans le Mémoire précédent (IIe Partie, p. 317) que « la décharge dans un tube à gaz raréfié ne diffère pas essentiellement des décharges dans l'air et les gaz à la pression ordinaire, et qu'on ne doit pas considérer la première comme un courant ordinaire. »

Nos expériences confirment de plus en plus cette manière de voir. Nous avons étudié en particulier l'arc produit entre deux conducteurs placés dans une cloche de verre (*fig.* 6) où l'on introduisait un gaz à une pression quelconque. La figure indique suffisamment la disposition de l'expérience.

Nous signalerons d'abord un fait remarquable assez imprévu et qui se manifeste seulement entre certaines limites

de pressions : au moment où la décharge se produit, on

Fig. 6.



constate une expansion subite du gaz qui persiste pendant

tout le temps de la décharge et disparaît instantanément avec elle.

Par exemple, dans une expérience sur l'air à la température de $17^{\circ},5$, on a fait passer la décharge de 11000 éléments entre une pointe supérieure et un disque inférieur, à la distance de $0^{m},152$.

La pression, qui était d'abord de 56^{mm}, est montée à $71^{mm},8$ au moment de la décharge, croissant ainsi brusquement dans le rapport de 1 à 1,282. La *fig.* 1 (*Pl. III*) représente l'apparence du phénomène d'après une photographie obtenue en soixante secondes.

Pour expliquer cette expansion par le seul fait d'un dégagement de chaleur, il faudrait admettre que la masse totale du gaz a été portée instantanément à une température absolue T′ donnée par l'équation suivante, dans laquelle T désigne la température absolue initiale,

$$\frac{T'}{T} = \frac{71,8}{56} = 1,282.$$

Comme on a $T = 273,7 + 17,5 = 291,2$, il en résulte

$$T' = 373,3.$$

L'élévation brusque de la température moyenne serait donc de

$$373,3 - 291,2 = 82^{\circ},1.$$

D'autre part, la capacité de la cloche était de 3787^{cc}, et le volume occupé par la portion visible de l'arc dans la figure est au plus de $19^{cc},3$; si cette portion s'était seule échauffée, l'élévation de température eût été de

$$82,1 \times \frac{3787}{19,3} = 16110^{\circ}.$$

L'intensité du courant était de $0^{w},01102$; la résistance du tube, évaluée par la substitution d'une résistance métallique équivalente, était de 600000^{ohms}.

Comme la quantité de chaleur fournie par le courant dans ces conditions élèverait de 1° par seconde la température de $73^{gr},1$ d'air, elle produirait, si on l'employait uniquement à échauffer les $0^{gr},339$ d'air que renfermait la cloche, une élévation de température de $\frac{73,1}{0,339} = 215^{\circ},6$ pendant le même temps.

On a fait diverses expériences pour vérifier si la température de l'arc pouvait atteindre les nombres indiqués plus haut. Un thermomètre à mercure placé dans la cloche n'accusait, correction faite du refroidissement, qu'une élévation de $0^{\circ},64$ par seconde. Des fils de platine de $0^{mm},3$ de diamètre, portés par des pieds en verre et posés de façon à se trouver sur le trajet de l'arc à différentes hauteurs (*Pl. III, fig.* 1), ne furent fondus en aucun point; mais des fils de $0^{mm},025$ supportés par un fil plus épais étaient immédiatement fondus dans différentes parties de l'arc. La température de l'arc était donc supérieure, et peut-être de beaucoup, à celle de la fusion du platine.

Il faudrait, en supposant que la dilatation subite du gaz fût produite par la chaleur, admettre que la plus grande partie de la chaleur développée se perdait instantanément par rayonnement; par conséquent, on doit chercher ailleurs que dans l'échauffement du gaz la cause de cette expansion subite, laquelle serait, par exemple, une véritable projection des molécules, due à la décharge elle-même, et produisant une pression distincte de la pression statique du gaz.

En séparant la cloche en deux compartiments à peu près égaux, au moyen d'une cloison horizontale percée d'un trou plus ou moins grand, pour livrer passage à la décharge, on a constaté que l'expansion du gaz se produisait simultanément et également aux deux pôles.

Ainsi, dans une série d'expériences où les deux élec-

trodes, terminées en pointe, étaient écartées de $0^{m},127$, le trou central ménagé dans la cloison qui divisait la cloche en deux parties égales variant de $3^{mm},2$ à $0^{mm},5$ et même étant fermé par un conducteur, la valeur moyenne du rapport de la pression nouvelle à la pression primitive a été de 1,266 pour la chambre voisine de l'électrode négative, et de 1,287 pour celle qui entourait l'électrode positive.

M. le professeur Dewar a constaté récemment (5 juillet 1879) un phénomène analogue avec la lumière électrique produite par une machine Siemens. L'arc étant renfermé dans une cloche renversée sur le mercure, il se produisait de temps en temps des soubresauts avec une grande expansion du gaz, sans qu'il parût y avoir des variations de température correspondantes. La chaleur rayonnée par l'arc était évaluée à l'aide d'un thermomètre très délicat placé dans un bain d'eau entourant la cloche. Le liquide de ce ain était renouvelé par un courant continu avec une vitesse réglée.

Décharges entre deux disques à distance constante et sous différentes pressions.

Lorsqu'on fait varier la distance explosive et la pression, l'éclat lumineux est toujours très inégal aux différents points situés sur le trajet de la décharge, et l'arc a une tendance manifeste à se diviser en masses distinctes jusqu'à ce que la stratification soit nettement dessinée. Nous en citerons seulement quelques exemples.

Les *fig.* 6 à 14 (*Pl. III*) représentent les apparences de l'arc entre deux disques dans l'*hydrogène,* à différentes pressions et avec le potentiel nécessaire pour produire la décharge dans chaque cas. Le détail des expériences est résumé dans le Tableau suivant :

	Pression.	Nombre d'éléments.	D'après une photographie prise en
	M		s
Fig. 6.....	18684	600	50
7.....	58684	1200	50
8.....	141974	2400	50
9.....	252368	3600	50
10.....	386316	4800	20
11.....	558816	6300	4
12.....	558816	6300	1
13.....	651316	7760	5
14.....	1008421	10920	5

On voit aisément sur les figures la transformation du phénomène. L'électrode positive est à la partie supérieure. Le fuseau central qui s'en détache n'atteint pas tout à fait le pôle négatif dans la *fig.* 14, qui correspond à la pression atmosphérique; il se forme une masse distincte dans la *fig.* 13 et des stratifications dans les *fig.* 12, 11 et 10. A mesure que la pression diminue, l'espace obscur voisin de l'électrode négative augmente de plus en plus, en même temps que la lueur de cette électrode s'élargit jusqu'à couvrir toute la surface du disque.

Les apparences sont à peu près les mêmes dans l'*acide carbonique,* comme on le voit par les *fig.* 21, 22, 23, 24 (*Pl. II*), reproduites d'après des dessins, et qui correspondent aux conditions suivantes :

	Pression.	Nombre d'éléments.
	M	
Fig. 21.....	983158	10960
22.....	504211	6300
23.....	126052	2400
24.....	39474	1200

Décharges entre des pointes ou des surfaces sphériques, à des distances et des pressions variables, avec une pile constante.

Les expériences de décharges dans l'*air* ont été faites à la température de 12°,7. La pile avait d'abord 11000 éléments.

A la pression atmosphérique et à la distance de $14^{mm},7$ entre *deux pointes,* la résistance de la pile étant égale à 461500^{ohms} et celle de l'arc à 27550^{ohms}, l'intensité du courant fut de $0^{w},02456$. L'arc, représenté en véritable grandeur par la *fig.* 11 (*Pl. II*), montre une tendance manifeste à se segmenter.

La pile fut réduite à 10940 à cause de réparations, et nous résumons ici, sous forme de Tableau, les expériences qui correspondent aux *fig.* 1 à 10 de la *Pl. II*. Ces figures sont, à une échelle réduite, la copie des images obtenues par la photographie.

	Distance des électrodes D.	Pression P.	Intensité du courant.	Accroiss^t de pression p.	$\frac{P+p}{P}$.	$\frac{PD}{14,7}$.
	mm	mm		mm		
Fig. 1.	1×14,7	748,6	w »	0	1,000	748,6
2.	2×14,7	294,9	0,02881	16	1,054	589,6
3.	3×14,7	191,3	0,04060	17	1,089	573,8
4.	4×14,7	142,6	0,04474	19	1,133	570,5
5.	5×14,7	112,6	0,03459	19	1,169	563,0
6.	6×14,7	99,4	0,03071	21	1,211	596,5
7.	7×14,7	85,9	0,03259	22	1,256	601,2
8.	8×14,7	71,6	0,02693	22	1,307	572,9
9.	9×14,7	65,5	0,02693	22	1,336	589,5
10.	10×14,7	64,4	0,03071	20	1,310	644,0

On voit, d'après ce Tableau, que l'accroissement momentané de pression produit pendant la décharge est d'au-

tant plus grand que la pression est plus faible. Les différentes valeurs du produit PD montrent aussi que, pour une même différence de potentiel, les distances explosives, sauf exception pour la première, sont sensiblement en raison inverse des pressions.

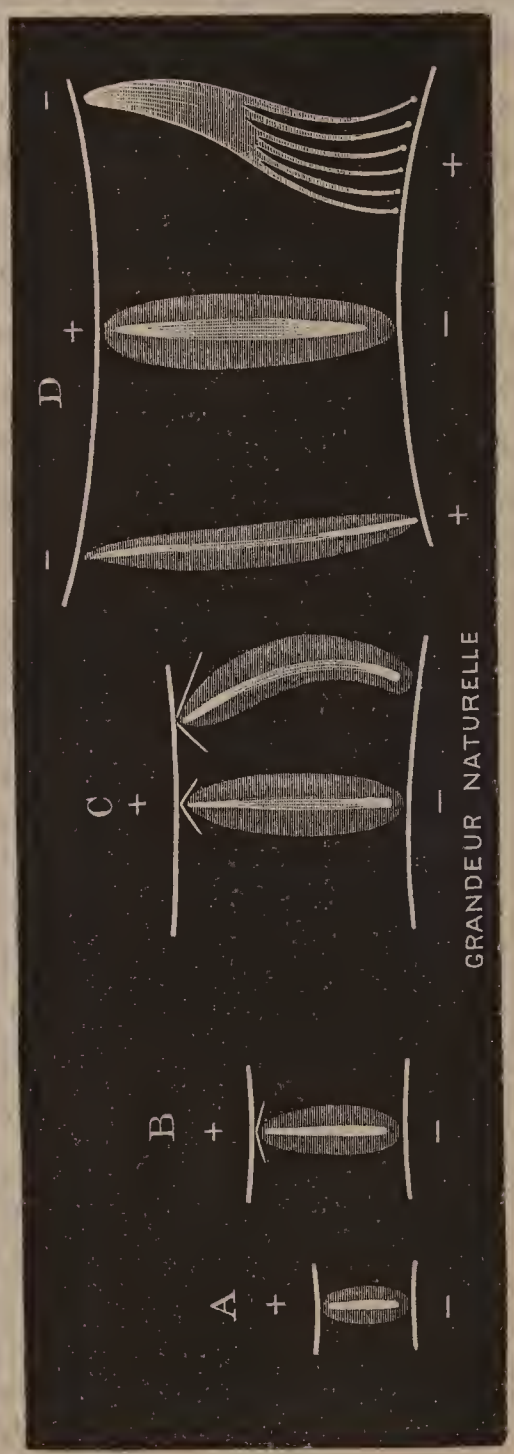
Quant aux apparences de l'arc, on s'en rendra compte par l'examen attentif des figures. Ainsi le fuseau central se bifurque dans les *fig.* 2 et 3, et la division en luminosités distinctes, qui est bien marquée sur la *fig.* 4, se conserve dans toutes les suivantes.

La décharge dans l'*air* entre *deux surfaces sphériques* de $76^{mm},2$ de rayon et 38^{mm} de diamètre donne lieu à des résultats analogues, dont la description en l'absence de figures ne présenterait pas grand intérêt. Nous résumons dans le Tableau suivant celles qui ont été faites avec une pile de 10960 éléments :

Distance des électrodes.	Pression P.	Intensité du courant.	Accroissement de pression p.	$\frac{P+p}{P}$.
mm	mm	W	mm	
1×4,06	761,0	0,02371	0	
2×4,06	272,1	0,02456	0	
3×4,06	181,3	0,02209	0,25	1,0002
4×4,06	149,8	0,02131	1,0	1,007
5×4,06	140,0	0,02209	3,5	1,025
6×4,06	117,9	0,02249	2,5	1,021
7×4,06	118,4	0,02209	2,0	1,016
8×4,06	118,4	0,02170	3,0	1,025
9×4,06	118,4	0,02170	3,0	1,025
10×4,06	118,4	0,02056	3,0	1,025
11×4,06	111,3	0,01948	4,0	1,036
20×4,06	74,6	0,01840	8,0	1,107
40×4,06	46,6	0,01390	9,0	1,193
»	26,9	0,01840	10,0	1,372
»	13,7	0,02056	3,0	1,219
»	5,5	»	0	

Pour la distance de $40 \times 4^{mm},06 = 162^{mm},4$ et à la pression de $5^{mm},5$ les deux électrodes étaient illuminées, la surface négative d'une couche pourpre de $0^{mm},6$ d'épaisseur, et l'intervalle restait presque absolument obscur.

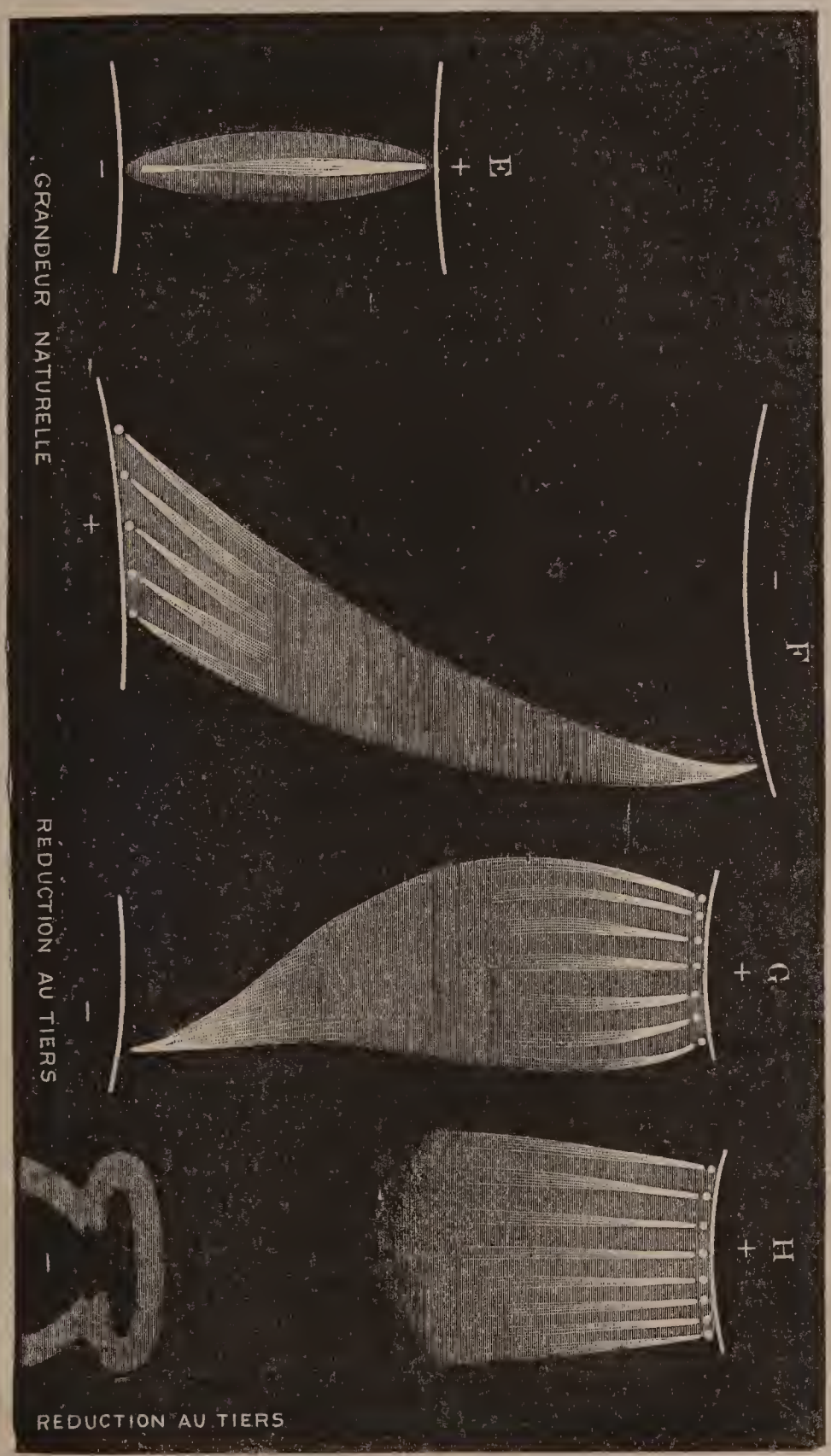
Fig. 7.



A la pression de $4^{mm},1$ on produisit avec une pile de 2400 éléments une série de strates minces auprès de l'électrode positive.

Les *fig.* 7 et 8 représentent quelques-uns des phénomènes

Fig. 8.



observés dans l'*hydrogène* entre les mêmes surfaces sphériques avec une pile de 10960 éléments, à la température

de 13°,3, dans des conditions qui sont résumées par le Tableau suivant :

		Distance des électrodes.	Pression P.	Intensité du courant.	Accroissement de pression p.	$\frac{P+p}{P}$.
		mm	mm	w	mm	
Fig. 7,	A.	5,715× 1	762,8	0,02456	0	»
»	B.	5,715× 2	339	0,02371	0,1	1,0002
»	C.	5,715× 3	256	0,02456	0,5	1,002
»	D.	5,715× 4	255	0,02544	0,5	1,002
Fig. 8,	E.	5,715× 5	200,8	0,02634	0	0
»	F.	5,715×10	164,1	0,02056	0	0
»	G.	5,715×25	61,8	0,01272	0	0
»	H.	5,715×25	2,3	0,08923	(avec 2400^{el}).	

Dans l'expérience C, l'arc se produisait d'abord au milieu des deux surfaces et se déplaçait ensuite vers la périphérie, comme on le voit à droite de la figure.

Dans l'expérience D, l'arc se produisait aussi au milieu d'abord et se fixait ensuite sur les bords, comme à droite de la figure, où il est représenté de face, et à gauche, où il est vu de profil.

Même phénomène pour l'expérience E.

Dans l'expérience F, l'arc se subdivise auprès de l'électrode positive, où il forme un chapelet de points lumineux.

Même apparence dans l'expérience G, où l'arc se termine en pointe arrondie auprès de l'électrode négative.

Enfin, dans le dernier cas, H, la lumière est tellement faible, à partir de 0^m,025 ou 0^m,05 du pôle positif, qu'elle y devient presque invisible.

Les *fig.* 12 à 20 de la *Pl. II* et les *fig.* 2, 3, 4 et 5 de la *Pl. III* représentent quelques-uns des phénomènes observés dans *l'hydrogène* entre *deux pointes*, à la température de 16°,2 et dans les conditions suivantes :

Numéro des expériences.			Distance explosive.	Pression P.	Intensité du courant.	Accroissement de pression p.	$\frac{P+p}{P}$.	Nombre d'éléments.
			mm	mm	w.			
1...	*Pl. II*...	*fig.* 12 et 13....	19,05	745	0,01575	»	»	10940
2...	Id. ...	17.....	22,86	745	»	»	»	10940
3...	Id. ...	14, 18 et 19.	2×22,86	385,6	0,01575	mm 14	1,04	10940
4..	Id. ...	15 et 20.....	3×22,86	317,8	0,00580	13	1,04	10940
5...	Id. ...	16.....	4×22,86	170,5	»	»	»	6300
6..		»	7×22,86	85,8	0,01393	»	»	10940
7...		»	7×22,86	10	0,02456	14	2,4	10940
8...		»	7×22,86	3,3	0,03896	0	»	2400
9...	*Pl. III*..	*fig.* 5.....	Id.	3	0,03896	0	»	1200
10...	Id. ..	2.....	Id.	2,4	0,02728	0	»	1200
11...		»	Id.	5,7	0,13340	0	»	2700
12...	*Pl. III*..	*fig.* 4.....	Id.	2,0	»	0	»	2400
13...	Id. ..	3.....	Id.	4	0,15470	0	»	2400

Les *fig.* 12 et 13 (*Pl. II*) sont relatives à une même expérience et dessinées d'après des photographies prises respectivement en cinq secondes et en quinze secondes.

Dans la deuxième expérience (*fig.* 17), la décharge était intermittente.

Pour la troisième expérience, la *fig.* 14 provient d'une photographie et les deux autres, 18 et 19, ont été copiées d'après des dessins.

La *fig.* 15 est une photographie et la *fig.* 16 un dessin.

Dans la sixième et la septième expérience, les deux électrodes s'entouraient d'une lueur, mais l'intervalle restait obscur.

Dans la huitième, il y avait des strates depuis l'électrode positive jusqu'au milieu de l'intervalle, puis un espace obscur et une lueur violette brillante autour de la pointe négative.

La neuvième (*Pl. III, fig.* 5) montre une stratification magnifique, inattendue dans un vase d'un aussi grand diamètre.

Dans la suivante (*Pl. III*, *fig.* 2) on obtenait une stratification curieuse, rabattue sur la pointe inférieure positive.

On entoura les deux pointes d'un tube de verre pour voir si le rétrécissement de l'espace compris entre les électrodes aurait un effet sur les strates. Ce tube de verre (*fig.* 9) était percé de trous qui avaient servi à l'introduction de fils de platine pour une des recherches précédentes. Malgré l'intensité du courant de la onzième expérience, on n'observa aucune dilatation au moment de la décharge.

En réduisant la pression (douzième expérience), on vit sortir des orifices latéraux, qui avaient $0^{mm},32$ de diamètre, une houppe de stratifications (*Pl. III, fig.* 4), tandis que la partie supérieure du tube était couverte d'une nappe lumineuse.

Enfin, avec une pression un peu plus grande (treizième expérience), on obtint, en faisant la pointe supérieure posi-

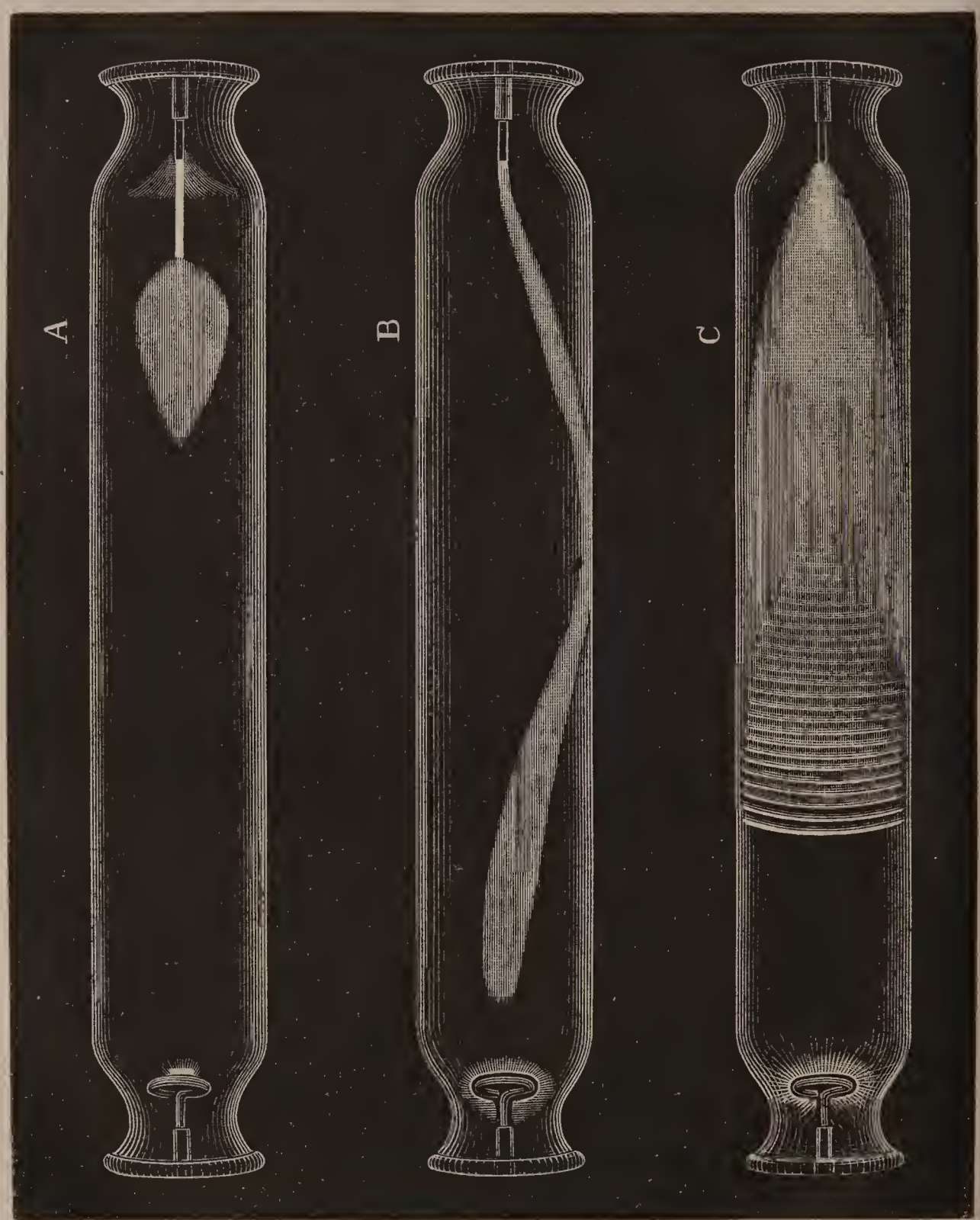
Fig. 9.

tive, le phénomène représenté *Pl. III, fig.* 3, sans aucune projection de strates par les orifices.

Décharges dans un large tube, n° 199.

Pour répéter ces expériences dans des vases de plus

Fig. 10.



grandes dimensions, on a préparé un tube de $0^m,94$ de longueur et de $0^m,148$ de diamètre, dont la capacité était

de 14435^{cc}. Ce tube, représenté dans la *fig.* 10, était fermé par des plaques de verre munies de tubes à robinet, dans lesquels étaient soudées des électrodes formées l'une par un anneau, l'autre par un fil droit, et éloignées de $0^{m},851$.

La *fig.* 3 (*Pl. I*) représente, d'après une photographie obtenue en cinq secondes sur plaque sèche, le phénomène observé dans l'air, à la pression de 3^{mm} (3947 M), avec 6300 éléments. Un fait remarquable à signaler, c'est que les luminosités sont bordées d'une bande plus sombre. Tandis que la décharge était rouge (azote), le tube avait une belle phosphorescence bleue, et cette zone obscure paraît due à une absorption de la lumière émise par le tube. Cet effet inattendu pouvait d'abord être attribué à la manière de développer l'image, mais il s'est reproduit exactement le même sur plusieurs photographies obtenues dans différentes circonstances.

Voici le résumé de quelques expériences avec de l'*hydrogène :*

Numéro des expériences.	Pression.	Nombre d'éléments.	Intensité du courant.
	mm		w
1.....	40	11000	0,00087
2.....	28	11000	0,00527
3.....	26	11000	0,00879
4.....	22	11000	0,01412
5.....	15	11000	0,03071
6.....	13	11000	0,01772
7.....	9	6300	0,02693
8.....	8	6300	0,01772
9.....	5	6300	0,02693
10.....	4,5	6300	0,03657
11.....	4	6300	0,03459
12.....	3	6300	0,04474
13.....	3	6300	0,04901
14.....	2	6300	0,04686
15.....	1,5	6300	0,05801
16.....	0,5	4800	0,03657

Dans la première expérience, le tube entier prenait une phosphorescence bleue, les électrodes restant très peu lumineuses, sans que l'intervalle parût s'illuminer. .

Dans la quatrième, l'arc présenta d'abord une lueur à l'anneau négatif et une luminosité en forme de flamme reliée au pôle positif par un trait brillant (A, *fig.* 10). Bientôt après, cette lueur s'étendit jusqu'auprès du pôle négatif (B, *fig.* 10) en léchant la paroi du tube.

Dans la sixième expérience, une luminosité en flèche s'échappa du pôle positif et marcha vers le pôle négatif, où elle subit une transformation et revint ensuite se fixer auprès du pôle positif sous la forme d'une poire.

Dans la huitième, longue luminosité, analogue à celle de la *fig.* 10, A, et s'avançant jusqu'au milieu du tube.

Décharge en partie stratifiée dans la onzième expérience.

La treizième expérience montra d'abord deux luminosités distinctes sillonnées de strates (*Pl. I, fig.* 4), le pôle négatif étant enveloppé d'une vive lumière. Après un petit intervalle de temps, les deux luminosités se réunirent au pôle positif, laissant dans l'intervalle un espace obscur très étendu. Le contour de ces luminosités est encore notablement plus sombre que le reste du tube, comme on l'avait observé déjà dans l'air à la même pression et avec le même nombre d'éléments.

Quinzième expérience : stratification remplissant presque complètement le tube, comme dans la *fig.* 10, C.

La *fig.* 5 (*Pl. I*) représente la seizième expérience, d'après une photographie. Le tube est rempli d'une lueur violette autour du pôle négatif, comme si la décharge éprouvait une difficulté particulière à partir de cette électrode et que le gaz fût projeté contre les parois du tube.

Gassiot avait déjà signalé des phénomènes semblables, et les remarquables expériences de M. Crookes ont montré que la matière ainsi projetée peut être concentrée en un foyer par des surfaces courbes.

L'extension de la lumière qui se produit à l'électrode négative est d'autant plus grande que la pression est plus faible et le courant plus intense. En terminant cette électrode par un fil de platine enroulé en hélice, on voit, en effet, qu'à des pressions élevées l'extrémité seule du fil s'illumine; mais, à mesure qu'on augmente l'intensité du courant, l'illumination se propage peu à peu le long du fil et finit par le couvrir dans toute son étendue.

Les expériences que nous venons de décrire conduisent aux conclusions suivantes :

1° *Pour chaque gaz, il existe une pression limite qui correspond à un minimum de résistance au passage de la décharge. Si l'on diminue la pression au delà de cette valeur limite, la résistance croît avec une rapidité extrême.*

2° *Il ne semble pas y avoir de condensation ni de dilatation du milieu gazeux dans le voisinage des électrodes.*

3° *La décharge est accompagnée d'une expansion subite du gaz, qui ne paraît due à l'échauffement que pour une très petite part. L'expansion cesse instantanément avec la décharge.*

4° *La relation qui existe entre la pression et la différence de potentiel nécessaire pour produire la décharge entre deux surfaces planes, à distance constante, peut être représentée par une courbe hyperbolique ; il en est de même pour la différence de potentiel et la distance explosive, lorsque la pression est constante. La résistance à la décharge, entre deux plateaux, varie comme le nombre des molécules interposées.*

5° *La loi n'est plus la même avec des pointes. Nous avons démontré antérieurement que, sous une pression constante, égale à la pression atmosphérique, le potentiel varie dans ce cas comme la racine carrée des distances.*

Avec une pile constante de 11000 éléments, il a fallu diminuer la pression dans une proportion plus grande que celle de l'accroissement de la distance pour provoquer la décharge.

6° *L'arc électrique et la décharge stratifiée dans le vide paraissent être des modifications du même phénomène.*

APPENDICE.

Note à la page 153.

Afin de ménager la pile, nous avons employé, dans des expériences subséquentes, deux nouvelles méthodes pour déterminer la différence de potentiel des électrodes d'un appareil à décharges, à l'aide d'un galvanomètre ou d'un électromètre.

Dans le premier cas, on se sert d'un galvanomètre de Thomson avec une résistance extérieure très grande par rapport à celle de la pile. On réunit ce galvanomètre G (*fig.* 11) à travers la résistance extérieure aux deux pôles de la pile, d'abord ouverte, puis mise en communication par une clef K avec les électrodes TT′ d'un tube contenant un gaz raréfié, ce qui donne deux déviations D et d. Si la pile a N éléments, la différence de potentiel V des électrodes, exprimée en éléments, est

$$V = N \frac{d}{D}.$$

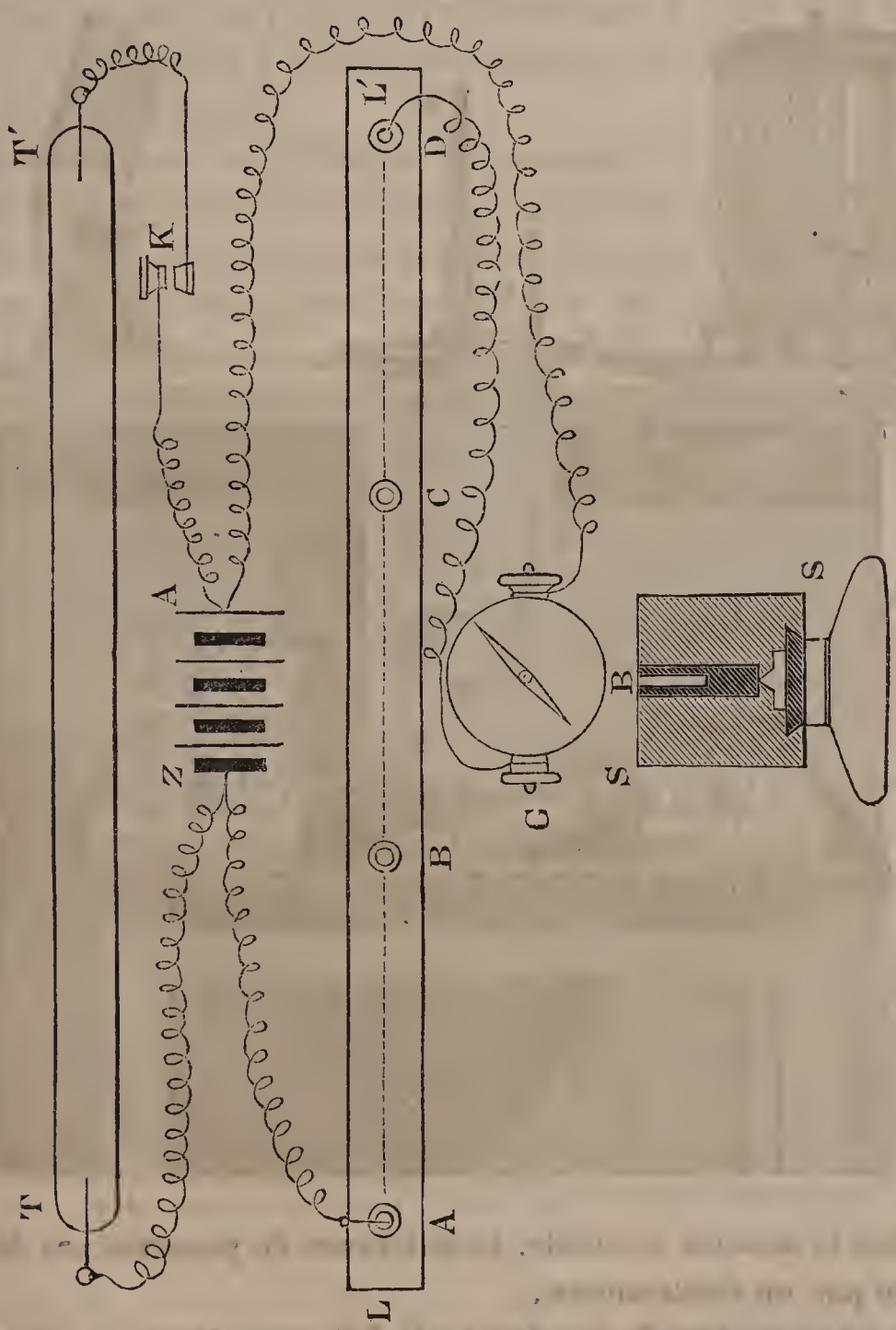
On peut employer avantageusement comme résistance une ligne tracée par un trait de crayon dur dans une rainure en forme de V, creusée le long d'une règle d'ébonite à section carrée LL′, dont la section est représentée en SS. Cette ligne est divisée en plusieurs parties par de petites cavités où sont encastrés des bouts de tubes métalliques A, B, C, D, bien nivelés avec la règle. On établit les contacts en introduisant des chevilles dans ces tubes.

Pour une règle ainsi préparée, les intervalles des prises de contact étaient d'environ $0^m,23$, et l'on a trouvé les résistances suivantes :

De A à D..... 149670 mégohms
De A à C..... 50789
De A à B..... 8098

Si le potentiel à évaluer est de même ordre que celui de la

Fig. 11.

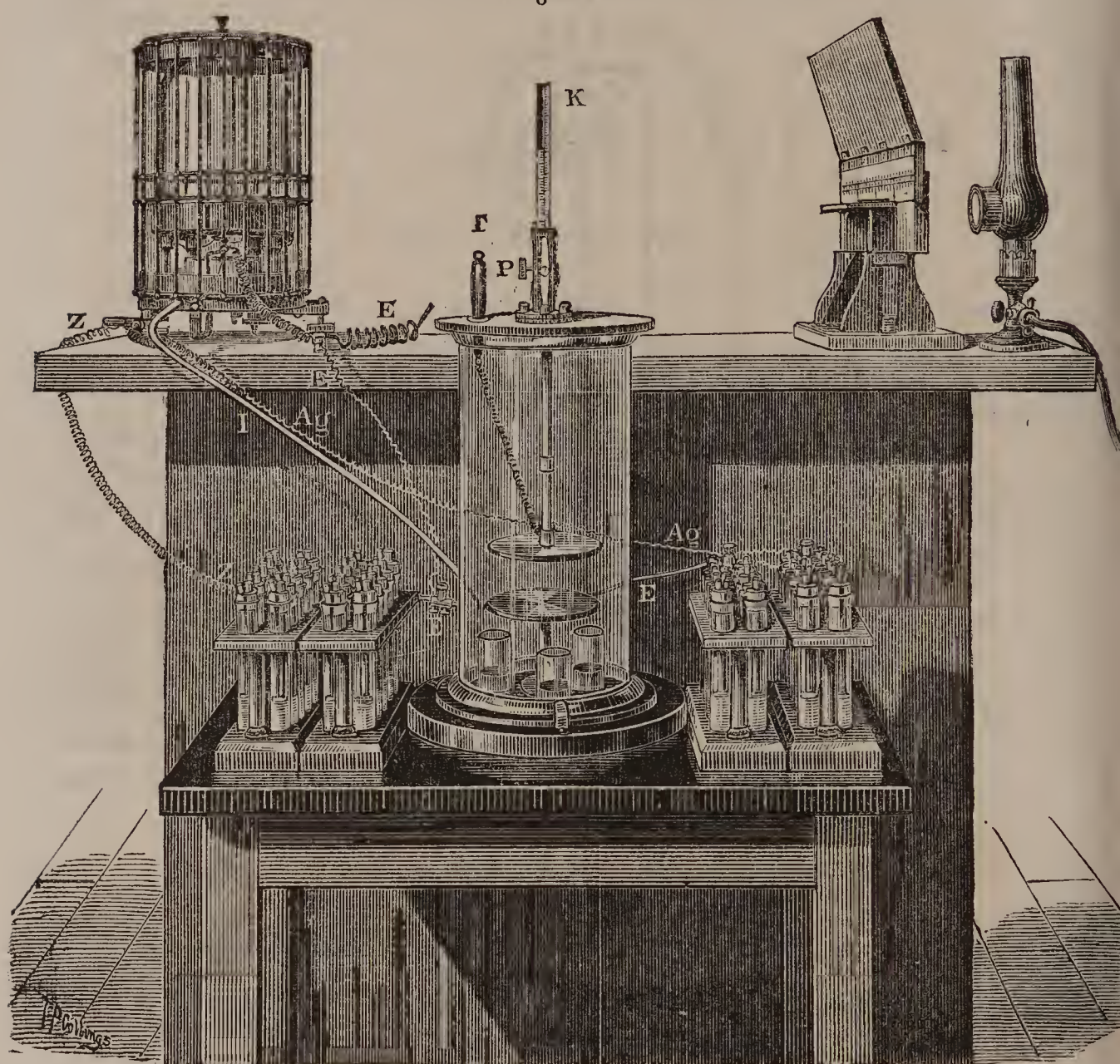


pile, l'expérience peut être faite directement sans changer la résistance extérieure sur laquelle se trouve le galvanomètre. Si ce potentiel est beaucoup plus faible, on modifie le circuit du

galvanomètre dans un rapport connu, en utilisant différentes parties du trait de crayon.

La résistance de ces tracés au crayon change peu à peu, mais il suffit de contrôler de temps en temps les rapports qui existent entre les résistances des différentes sections du trait total.

Fig. 12.



Dans la seconde méthode, la différence de potentiel est déterminée par un électromètre.

Les deux paires de quadrants de l'électromètre sont respectivement en relation avec les deux pôles Z et Ag (*fig.* 12) d'une pile isolée dont le milieu communique au sol. L'aiguille est mise en communication par un conducteur I avec un plateau isolé, comme on le voit sur la figure.

Dans ces conditions, l'appareil possède une symétrie parfaite au point de vue électrique ; l'aiguille éprouve les mêmes déviations d'un côté et de l'autre lorsqu'elle est portée successivement à des potentiels égaux et de signes contraires, et l'on peut aisément déterminer une Table de graduation.

Les potentiels que l'on doit mesurer étant généralement très élevés, on agit par induction, en électrisant à l'aide d'un bouton T un plateau placé à une certaine distance de celui qui communique avec l'aiguille.

Pour évaluer la différence de potentiel V qui existe entre les électrodes d'un tube à décharges, on met l'un des pôles de la pile ouverte en communication avec le sol, l'autre avec le bouton T, et on lit la déviation de l'électromètre. On joint ensuite la pile avec l'appareil à décharges et on observe la nouvelle déviation. En désignant par D et d ces deux déviations, ou du moins les nombres correspondants de la Table de graduation, on a encore

$$V = N \frac{d}{D}.$$

La grandeur des déviations peut être modifiée à volonté et dans un rapport connu, pour une même expérience, soit en élevant ou abaissant le plateau inducteur, soit en changeant le nombre des éléments de la pile qui électrise les quadrants.

RECHERCHES SUR L'INTENSITÉ RELATIVE DES RAIES SPECTRALES DE L'HYDROGÈNE ET DE L'AZOTE EN RAPPORT AVEC LA CONSTITUTION DES NÉBULEUSES ;

PAR M. CH. FIEVEZ,

Astronome-adjoint à l'Observatoire royal de Bruxelles.

Les observations de Huggins [1] ayant montré que le spectre des nébuleuses 37 H. IV Draconis, 73 H. IV Cygni

[1] *On the spectra of some of the nebulæ* (*Philosophical Transactions*, p. 437 ; 1864).

et d'autres encore consistait en un petit nombre de raies lumineuses, dont une plus brillante que les autres coïncidant avec une raie de l'azote et une autre plus fine correspondant à la raie F de l'hydrogène, ce savant fut conduit à rechercher si le spectre compliqué de l'azote ne pouvait pas se simplifier par extinction (1).

Il avait remarqué que, en faisant éclater l'étincelle d'induction entre des électrodes de platine placées devant l'objectif d'une lunette, une seule raie de l'azote était visible dans le spectroscope appliqué à l'extrémité oculaire.

Examinant ensuite le spectre de l'azote avec un spectroscope à un prisme de 60°, et plaçant près de l'œil un prisme de teinte neutre corrigé pour la réfraction et ayant un pouvoir d'absorption égal pour toutes les parties du spectre, il vit que les deux groupes de raies de l'azote dans l'orangé étaient presque éteints, tandis que les raies dans le vert étaient très brillantes.

Et, en employant un petit spectroscope à vision directe, Huggins trouva possible, en éloignant l'instrument de l'étincelle, d'obtenir une position où la double raie dans le vert (groupe IV de Plücker) (2), coïncidant avec celle de la nébuleuse, était seule visible. Le spectre de l'étincelle dans l'azote ressemblait alors à celui de la nébuleuse.

Les recherches de Huggins ne paraissent pas avoir été dirigées plus avant; néanmoins il croit que, si le spectre de l'hydrogène était réduit en intensité, la raie F, qui correspond avec celle de la nébuleuse, resterait seule visible après que la raie C et les autres plus réfrangibles seraient devenues trop faibles pour affecter l'œil.

La vérification de cette hypothèse se rattache à une question d'un grand intérêt, savoir : les raies du spectre d'une nébuleuse représentent-elles toute la lumière émise

(1) *Philosophical Transactions*, p. 542; 1868.

(2) *On the spectra of ignited gases* (*Philosophical Transactions, Pl. II*, 1865).

par ce corps, ou simplement ces raies sont-elles les plus marquées, les autres ayant été éteintes par l'effet de la distance ?

De plus, s'il était prouvé que les autres raies du spectre de l'azote et de l'hydrogène sont arrêtées dans leur route, nous pourrions considérer cet arrêt comme une indication du pouvoir extinctif des espaces cosmiques.

C'est pourquoi nous avons essayé, à l'exemple de Huggins, de rechercher expérimentalement si une altération dans l'intensité lumineuse d'un gaz, *sans modification dans la température et la pression de ce gaz*, pouvait correspondre dans le spectre avec la disparition d'une ou de plusieurs raies.

La méthode que nous avons employée consiste à projeter au moyen d'une lentille, sur la fente du spectroscope, une image réelle du corps lumineux, et à altérer ensuite l'intensité de cette image soit en réduisant l'ouverture de la lentille de projection, soit en déplaçant un diaphragme percé d'une ouverture circulaire entre la lentille et l'image projetée.

Toutes les observations ont été faites dans une chambre noire, l'appareil étant ainsi disposé :

1° Un banc d'optique de Melloni supportant l'objectif de projection et le diaphragme. Cet objectif a une ouverture libre de $0^m,08$; le diaphragme est celui de l'appareil Melloni.

2° Un spectroscope automatique de Young à réversion et d'une dispersion variable de deux à dix prismes, placé en arrière du banc d'optique.

La lunette d'observation de ce spectroscope est de même longueur focale, parallèle et jumelée avec le collimateur. Les deux objectifs sont ainsi déplacés en même temps et de la même quantité lors de la mise au point. La fente du spectroscope est horizontale et l'axe optique du collimateur coïncide avec celui de l'objectif de projection.

3° Un tube à gaz de Plücker, entièrement recouvert de noir de fumée, sauf sur une faible portion de la partie étroite, est placé verticalement (sur un pied mobile permettant de le fixer à hauteur convenable) en avant de l'objectif de projection.

Les distances du tube à cet objectif et de celui-ci à la fente sont combinées de façon que l'image projetée soit plus étroite que la longueur de la fente, et que le pinceau lumineux passant à travers cette fente soit reçu tout entier sur l'objectif du collimateur.

Cette dernière disposition, imaginée par Lockyer, constitue un des progrès les plus importants dans les méthodes d'observations spectrales : elle permet de reconnaître dans un spectre les raies longues et les raies courtes que le savant physicien anglais a découvertes le premier.

Dans nos expériences, le tube à gaz était placé à $0^m,40$ de la lentille antérieure de l'objectif et à environ $1^m,30$ de la fente du spectroscope.

Le courant d'induction était fourni par une grande bobine de Gaiffe mise en activité par une batterie de huit couples au bichromate de potasse et pouvant donner alors une étincelle de $0^m,50$ à l'air libre ; l'intensité du courant était réglée en immergeant plus ou moins les lames polaires dans la solution acide.

Un condensateur, formé de dix carreaux fulminants ayant une surface totale de 5^{mq} et disposés soit en tension soit en quantité, pouvait être mis en communication avec les deux pôles de la bobine.

On a employé aussi une petite bobine, donnant une étincelle de quelques millimètres à l'air libre, lorsqu'un courant très faible était nécessaire.

Les expériences ont été répétées un grand nombre de fois et avec des tubes différents ; elles présentent donc un certain degré de certitude.

SPECTRE DE L'HYDROGÈNE.

Première expérience. — Emploi de la grande bobine avec le condensateur disposé en tension, la dispersion du spectroscope étant de six prismes et les trois raies C, F et H étant bien visibles dans ces conditions.

Le pinceau lumineux étant alors rétréci progressivement au moyen du diaphragme percé d'une ouverture de $0^m,007$ de diamètre, en éloignant ce diaphragme de la fente et en le rapprochant par conséquent de l'objectif, on observe que la longueur des raies diminue et que la raie H finit par devenir invisible, tandis que les raies C et F sont encore brillantes.

Deuxième expérience. — Mêmes conditions; dispersion de quatre prismes; ouverture du diaphragme, $0^m,002$.

En opérant comme précédemment, on éteint d'abord la raie H, ensuite la raie C, et, en plaçant le diaphragme près de l'objectif de projection, la raie F est alors seule visible.

Troisième expérience. — Mêmes conditions; même dispersion; condensateur disposé en quantité; ouverture du diaphragme, $0^m,002$. Les mêmes résultats sont obtenus, mais il faut moins éloigner le diaphragme de la fente pour faire disparaître la raie C.

Quatrième expérience. — Avec la petite bobine sans condensateur et une dispersion de deux prismes, les raies C, F et H sont bien marquées dans le spectre.

En interposant alors le diaphragme de $0^m,002$ d'ouverture, on constate d'abord que les raies s'affaiblissent et diminuent de longueur, puis la raie H disparaît et ensuite la raie C, la raie F demeurant alors seule visible. En employant une dispersion de six prismes, le même effet est produit plus rapidement.

SPECTRE DE L'AZOTE.

On sait que le spectre des lignes de l'azote, nommé aussi *spectre de second ordre,* est formé de plusieurs groupes de

raies indiqués par Plücker [1], par les chiffres I, II, III, IV et V.

Première expérience. — Avec la grande bobine, le condensateur en quantité et une dispersion de six prismes, le groupe I était faiblement visible, les autres étaient très marqués.

En interposant le diaphragme de $0^m,007$ d'ouverture, on éteint successivement les groupes I, III, V, II et les raies du groupe IV, à l'exception de la double raie coïncidant avec celle des nébuleuses 37 HIV et 73 HIV.

Seconde expérience. — Mêmes conditions, dispersion de deux prismes et diaphragme de $0^m,002$ d'ouverture.

Les mêmes résultats sont obtenus, les divers groupes disparaissent successivement et la double raie demeure seule visible.

Si dans toutes les expériences qui précèdent, et au moment où l'on a produit l'extinction d'une raie, *on ouvre davantage la fente du spectroscope,* on constate immédiatement la réapparition de la raie : ce qui démontre bien que la disparition est causée par l'affaiblissement de l'intensité lumineuse.

Il semble donc bien établi qu'un gaz, quoique possédant plusieurs raies spectrales, peut se manifester dans le spectroscope par la présence d'une seule raie, les autres demeurant invisibles à cause du peu d'éclat du corps lumineux.

Il y a donc une grande probabilité pour qu'un élément connu existe dans un corps céleste lorsqu'on a constaté dans le spectre la présence d'une raie appartenant à cet élément, et, comme les spectres des nébuleuses 37 HIV, etc., nous montrent les raies de l'azote et de l'hydrogène qui résistent le plus longtemps à l'extinction, nous pouvons, avec Huggins, considérer ces nébuleuses comme renfermant l'azote et l'hydrogène parmi leurs corps constituants et rapporter

---

[1] *On the spectra of ignited gases* (*Philosophical Transactions, Pl. II,* 1865).

l'invisibilité *relative* des autres raies à une absorption de l'espace agissant également sur les rayons de toute réfrangibilité.

Nous disons *invisibilité relative*, parce qu'il est probable que les raies actuellement invisibles pourraient être aperçues avec des lunettes plus puissantes que celles que nous possédons aujourd'hui.

SUR LES ACIDES AMIDÉS DE L'ACIDE α-OXYBUTYRIQUE;

PAR M. E. DUVILLIER,
Docteur ès sciences physiques,
Maître de Conférences de Chimie à la Faculté des Sciences de Lille.

On ne connaît jusqu'à présent qu'un acide amidé dérivé de l'acide butyrique normal : cet acide est l'acide amidobutyrique, homologue du glycocolle, de l'analine, de la leucine. Cet acide a été obtenu par MM. Friedel et Machuca (1) par l'action de l'ammoniaque alcoolique à 100° sur l'acide α-bromobutyrique, chassant l'excès d'ammoniaque par l'oxyde de plomb, enlevant le plomb dissous par l'hydrogène sulfuré, filtrant et concentrant. Cet acide se dépose en lames nacrées; il possède les propriétés du glycocolle et de l'analine.

Je me suis proposé de chercher à produire d'autres acides amidés de l'acide butyrique normal, tels que les acides méthylamido-α-butyrique, éthylamido-α-butyrique, phénylamido-α-butyrique, diéthylamido-α-butyrique, diméthylamido-α-butyrique, crésylamido-α-butyrique, ainsi que les homologues de la bétaïne dérivés des mêmes acides.

(1) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. LIV, p. 220; 1862.

Dans ce travail je ne décrirai que les acides amidés dérivés de l'acide α-bromobutyrique.

I. — Acide méthylamido-α-butyrique et ses dérivés.

Jusqu'à présent on ne connaît que deux homologues de l'acide méthylamido-α-butyrique, qui sont la sarcosine, ou acide méthylamidoacétique, et l'acide α-méthylamido-propionique.

La sarcosine a été obtenue par Liebig [1] en traitant la créatine à l'ébullition par l'hydrate de baryte tant qu'il se dégage de l'ammoniaque (l'ammoniaque provient de la décomposition de l'urée qui prend naissance dans la décomposition de la créatine). La créatine, en effet, sous l'action de la baryte, fixe de l'eau en donnant de la sarcosine et de l'urée, comme le montre l'équation suivante :

$$\underbrace{AzH = C\begin{cases} AzH^2 \\ Az\begin{cases} CH^3 \\ CH^2 - CO.OH \end{cases} \end{cases}}_{\text{Créatine.}} + H^2O$$

$$= \underbrace{CO\begin{cases} AzH^2 \\ AzH^2 \end{cases}}_{\text{Urée.}} + \underbrace{CH^2(AzH, CH^3) - CO, OH}_{\text{Sarcosine.}}$$

En même temps l'urée, sous l'action de la baryte, fixe de l'eau en donnant de l'ammoniaque et de l'acide carbonique; on a

$$\underbrace{CO\begin{cases} AzH^2 \\ AzH^2 \end{cases}}_{\text{Urée.}} + H^2O = CO^2 + 2\,Az, H^3.$$

La décomposition terminée, on enlève l'excès de baryte

---

[1] *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LXII, p. 310; 1847.

par un courant d'acide carbonique. La sarcosine reste en solution. On la purifie en la transformant en sulfate.

La synthèse de la sarcosine a été effectuée par Volhardt [1] en traitant en vase clos, à une température comprise entre 120° et 150°, le chloracétate d'éthyle par une solution aqueuse concentrée de monométhylamine. Il se forme de la sarcosine, du chlorhydrate de méthylamine et de l'alcool, comme le montre la formule suivante :

$$\underbrace{CH^2Cl - CO, OC^2H^5}_{\text{Chloracétate d'éthyle.}} + \underbrace{2\,(AzH^2, CH^3)}_{\text{Méthylamine.}} + H^2O$$

$$= \underbrace{CH^2\,(AzH, CH^3) - CO, OH}_{\text{Sarcosine.}} + \underbrace{AzH^2, CH^3, HCl}_{\text{Chlorhydrate de méthylamine.}} + \underbrace{C^2H^5, OH}_{\text{Alcool.}}$$

La réaction terminée, on fait bouillir le produit de la réaction avec un excès de baryte tant qu'il se dégage de la méthylamine, puis on enlève exactement la baryte par l'acide sulfurique. La liqueur, par concentration, fournit du chlorhydrate de sarcosine, qu'on purifie par plusieurs cristallisations dans l'alcool. Ce chlorhydrate, traité par le carbonate d'argent, fournit de la sarcosine pure.

L'acide α-méthylamidopropionique a été obtenu synthétiquement par Lindenberg [2] en traitant en vase clos, à une température comprise entre 120° et 130°, l'α-chloropropionate d'éthyle par une solution aqueuse concentrée de méthylamine. Il se forme de l'acide α-méthylamidopropionique, du chlorhydrate de méthylamine et de l'alcool, comme le montre la formule suivante :

$$\underbrace{CH^3 - CH, Cl - CO, OC^2H^5}_{\text{Chloropropionate d'éthyle.}} + \underbrace{2\,AzH^2, CH^3}_{\text{Méthylamine.}} + H^2O$$

$$= \underbrace{CH^3 - CH, (AzH, CH^3) - CO, OH}_{\text{Acide méthylamido-}\alpha\text{-propionique.}} + \underbrace{AzH^2, CH^3, HCl}_{\text{Chlorhydrate de méthylamine.}} + \underbrace{C^2H^5\,OH}_{\text{Alcool.}}$$

---

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXIII, p. 261; 1862.

(2) *Journal für praktische Chemie*, t. CXX, p. 244; 1875.

Le produit de la réaction est ensuite porté à l'ébullition avec un excès de baryte caustique, tant qu'il se dégage de la méthylamine, puis on précipite exactement la baryte par l'acide sulfurique ; on décompose ensuite par l'oxyde d'argent le chlorhydrate d'acide méthylamido-α-propionique, on évapore à sec et on reprend par l'alcool bouillant ; finalement, on purifie l'acide amidé ainsi obtenu par plusieurs cristallisations dans l'alcool absolu.

Acide méthylamido-α-butyrique

$$CH^3 — CH^2 — CH, (AzH, CH^3) — CO, OH.$$

Pour obtenir l'acide méthylamido-α-butyrique, j'ai fait réagir sur de la méthylamine (2^{mol} à 3^{mol}) de l'acide bromobutyrique normal (1^{mol}) ; il se forme du bromhydrate de méthylamine et de l'acide méthylamido-α-butyrique ; cette réaction est exprimée par la formule suivante :

$$\underbrace{CH^3 — CH^2 — CH, Br — CO, OH}_{\text{Acide bromobutyrique.}} + \underbrace{2\,(AzH^2CH^3)}_{\text{Méthylamine.}}$$

$$= \underbrace{CH^3 — CH^2 — CH.\,(AzH^2CH^3) — CO.OH}_{\text{Acide méthylamido-}\alpha\text{-butyrique.}} + \underbrace{AzH^2CH^2, HBr.}_{\text{Bromhydrate de méthylamine.}}$$

Pour cela, à une solution aqueuse très concentrée de monométhylamine pure (préparée à l'aide de la diméthyloxamide), renfermée dans un ballon entouré d'eau froide, on ajoute lentement de l'acide bromobutyrique normal ; le mélange s'échauffe fortement et entre de lui-même en ébullition si l'on introduit trop rapidement l'acide bromé. On termine la réaction en chauffant le mélange à 100°, en vase clos, pendant huit à dix heures. La réaction terminée, on traite le produit par un excès de baryte caustique en solution, de manière à décomposer le bromhydrate de méthylamine formé, et l'on maintient

l'ébullition tant qu'il se dégage de la méthylamine ; puis, on précipite exactement la baryte par de l'acide sulfurique faible, on filtre pour séparer le sulfate de baryte et l'on évapore au bain-marie jusqu'à consistance sirupeuse. Par refroidissement il se dépose du bromhydrate d'acide méthylamido-α-butyrique sous la forme de fines aiguilles groupées; mais, comme ce sel ne peut être purifié facilement, à cause de sa très grande solubilité dans l'eau et dans l'alcool, on traite à une douce chaleur la solution aqueuse de bromhydrate d'acide méthylamido-α-butyrique, convenablement étendue, par du carbonate d'argent en léger excès. Lorsque la liqueur ne précipite plus par le nitrate d'argent, on filtre pour séparer le bromure d'agent, puis on fait passer dans la liqueur un courant d'hydrogène sulfuré, pour séparer une petite quantité d'argent dissous ; on filtre et l'on évapore au bain-marie jusqu'à sec. On obtient ainsi une masse solide qu'on reprend par l'alcool ordinaire bouillant; par le refroidissement il se dépose un corps cristallin qu'on sépare par pression. Les eaux mères alcooliques, après concentration, en fournissent un nouveau dépôt. Finalement, ces eaux mères deviennent sirupeuses; on en retire encore une petite quantité d'acide méthylamido-α-butyrique en les additionnant de quatre à cinq fois leur volume d'éther, dans lequel il est insoluble. Les différents dépôts d'acide méthylamido-α-butyrique sont alors repris par l'alcool bouillant. Après quelques cristallisations dans l'alcool, on obtient un corps parfaitement pur.

Soumis à l'analyse, ce produit a fourni les résultats suivants :

I. $0^{gr},355$ de ce corps séchés à 120° ont fourni $0^{gr},663$ d'acide carbonique et $0^{gr},303$ d'eau.

II. $0^{gr},346$ ont fourni 35^{cc} d'azote à la température de 11°,5 et sous la pression de 751^{mm}.

Ces nombres conduisent à la composition de l'acide méthylamido-α-butyrique.

	Calculé.	Trouvé. I.	Trouvé. II.
C^5	51,28	50,98	»
H^{11}	9,40	9,48	»
Az	11,97	»	11,87
O^2	27,35	»	»
	100,00		

L'acide méthylamido-α-butyrique, purifié dans l'alcool comme il a été dit plus haut, se présente en paillettes cristallines d'un blanc éclatant. Il est très soluble dans l'eau, assez soluble dans l'alcool bouillant, peu soluble dans l'alcool froid et insoluble dans l'éther. Sa saveur est légèrement sucrée. Il a une faible réaction acide. Il peut être chauffé à 120° sans s'altérer; mais, fortement chauffé, il se sublime sans fondre et sans noircir, en produisant une poudre très légère; cependant il s'altère et dégage des vapeurs ammoniacales. La solution aqueuse d'acide méthylamido-α-butyrique est sans action sensible sur le nitrate d'argent, même à l'ébullition; il en est de même avec le nitrate mercureux.

Chlorhydrate d'acide méthylamido-α-butyrique

$CH^3 — CH^2 — CH.(AzH.CH^3) — CO.OH, HCl.$

Le chlorhydrate d'acide méthylamido-α-butyrique s'obtient en dissolvant l'acide méthylamido-α-butyrique dans un léger excès d'acide chlorhydrique étendu. Par concentration, le chlorhydrate se dépose; on l'obtient pur par une nouvelle cristallisation. Le chlorhydrate d'acide méthylamido-α-butyrique se présente en cristaux blancs opaques, indéterminables, très solubles dans l'eau; leur

solution aqueuse a une consistance analogue à celle de la mélasse.

Ces cristaux sont solubles dans l'alcool et insolubles dans l'éther. Ils fondent vers 150° en dégageant de l'acide chlorhydrique. Ils ne renferment pas d'eau de cristallisation et résistent à 100°.

Soumis à l'analyse, ils ont fourni les résultats suivants :

I. $0^{gr},253$, par la combustion avec le chromate de plomb, fournirent $0^{gr},3595$ d'acide carbonique et $0^{gr},216$ d'eau.

II. $0^{gr},195$ ont fourni $0^{gr},180$ de chlorure d'argent.

III. $0^{gr},5815$ donnèrent 45^{cc} d'azote à la température de 12°,5 et sous une pression de $752^{mm},5$.

Ces nombres conduisent à la composition du chlorhydrate d'acide méthylamido-α-butyrique.

		Trouvé.		
	Calculé.	I.	II.	III.
C^5.....	39,08	38,75	»	»
H^{12}.....	7,82	9,04	»	»
Az.....	9,12	»	»	9,07
Cl.....	23,13	»	22,89	»
O^2.....	20,85	»	»	»
	100,00			

Chloroplatinate d'acide méthylamido-α-butyrique

$$[CH^3 — CH^2 — CH, (AzH, CH^3) — CO, OH, HCl]^2 PtCl^4.$$

Le chloroplatinate d'acide méthylamido-α-butyrique s'obtient en ajoutant un excès de chlorure de platine à une solution de chlorhydrate d'acide méthylamido-α-butyrique, évaporant à une douce chaleur, jusqu'à consistance sirupeuse, et abandonnant longtemps le sirop dans le vide au-dessus de l'acide sulfurique. On obtient ainsi de gros cristaux d'un rouge orangé, excessivement solubles dans l'eau et l'alcool, insolubles dans l'éther sec, et

qui ne peuvent être purifiés que par des lavages avec un mélange de 4 parties d'éther sec et de 1 partie d'alcool absolu.

Ces cristaux, après dessiccation dans le vide, pour se débarrasser de l'alcool et de l'éther qui les imprègnent, fournirent à l'analyse les résultats suivants :

$0^{gr},162$ de ces cristaux laissèrent par l'incinération $0^{gr},050$ de platine, ce qui correspond à la composition du choroplatinate d'acide méthylamido-α-butyrique.

	Calculé.	Trouvé.
Pt.....	30,55	30,48

Ce sel peut aussi cristalliser avec de l'eau de cristallisation lorsqu'il se dépose de sa solution aqueuse à une température voisine de 0°. Lorsque ce chloroplatinate renferme de l'eau de cristallisation, les cristaux fondent avant 100° et semblent renfermer 5^{mol} d'eau de cristallisation ; car $0^{gr},5445$ de ces cristaux laissèrent à l'incinération $0^{gr},1465$ de platine, ce qui correspond à 29,91 pour 100 de platine; la formule

$$[CH^3 - CH^2 - CH, (AzH, CH^3) - CO, OH, HCl]^2 PtCl^4 + 5H^2O$$

demande 26, 62 pour 100 de platine.

Chloro-aurate d'acide méthylamido-α-butyrique

$$CH^3 - CH^2 - CH (AzH, CH^3) - CO, OH, HCl, AuCl^3 + H^2O.$$

Le chloro-aurate d'acide méthylamido-α-butyrique s'obtient en mélangeant des solutions concentrées de chlorhydrate d'acide méthylamido-α-butyrique et de chlorure d'or, en ayant soin d'employer un léger excès de chlorure d'or. Par une évaporation lente dans le vide au-dessus de l'acide sulfurique, le chloro-aurate d'acide méthylamido-

α-butyrique se dépose en gros cristaux prismatiques, transparents, d'un beau jaune.

Ce sel est très soluble dans l'eau, dans l'alcool et dans l'éther. Il ne s'altère pas à l'air ; cependant, exposé à l'air très humide, il finit par attirer l'humidité. Chauffé entre 100° et 105°, ce sel brunit légèrement et éprouve un commencement de ramollissement ; en même temps il perd son eau de cristallisation.

Ce sel, soumis à l'analyse, a fourni les résultats suivants :

$0^{gr},428$ de ce sel cristallisé perdirent, entre 100° et 105°, $0^{gr},017$, et laissèrent par l'incinération un résidu de $0^{gr},178$ d'or métallique.

Ces nombres conduisent à la composition d'un sel renfermant 1^{mol} d'eau de cristallisation.

	Calculé.	Trouvé.
H^2O	3,79	3,97
Au	41,47	41,59

Azotate d'acide méthylamido-α-butyrique

$$CH^3 — CH^2 — CH, (AzH, CH^3) — CO, OH, AzO^3H.$$

L'azotate d'acide méthylamido-α-butyrique s'obtient en dissolvant de l'acide méthylamido-α-butyrique dans une quantité convenable d'acide nitrique faible, puis évaporant dans le vide au-dessus de l'acide sulfurique. On obtient ainsi un liquide sirupeux qui, après une dizaine de jours d'abandon au-dessus de l'acide sulfurique, ne présentait pas la moindre trace de cristallisation. Ce sel est excessivement soluble dans l'eau et dans l'alcool absolu, il est insoluble dans l'éther sec. Il peut être précipité de sa solution dans l'alcool absolu par une addition convenable d'éther anhydre, qui le précipite sous la forme d'une huile; cette huile, après parfaite dessicca-

tion dans le vide, se prend à la longue en une masse de fines aiguilles.

Sulfate d'acide méthylamido-α-butyrique

$$[CH^3 - CH^2 - CH, (AzH, CH^3) - CO, OH]^2 SO^4 H^2.$$

Le sulfate d'acide méthylamido-α-butyrique s'obtient en dissolvant l'acide méthylamido-α-butyrique dans une quantité convenable d'acide sulfurique faible. Par l'évaporation on obtient une masse sirupeuse qui, abandonnée dans le vide au-dessus de l'acide sulfurique, finit par se recouvrir d'une croûte cristallisée.

Le sulfate d'acide méthylamido-α-butyrique est excessivement soluble dans l'eau, il est presque complètement insoluble dans l'alcool absolu. Lorsqu'on traite la solution sirupeuse de ce sulfate par l'alcool absolu, il se précipite sous la forme d'une poudre cristalline qui sous le microscope se montre formée de fines aiguilles.

Méthylamido-α-butyrate cuivrique

$$[CH^3 - CH^2 - CH (AzH, CH^3) - CO, O]^2 Cu + 2.H^2O.$$

Le sel cuivrique de l'acide méthylamido-α-butyrique s'obtient en ajoutant un léger excès de carbonate de cuivre précipité à une solution chaude d'acide méthylamido-α-butyrique : le carbonate de cuivre se dissout immédiatement, et la liqueur prend la belle couleur bleue que prennent les solutions des sels de cuivre lorsqu'on les traite par l'ammoniaque. On laisse la réaction se terminer à une douce chaleur, puis on filtre. La liqueur, filtrée après évaporation à une douce chaleur, laisse déposer par refroidisssement un sel en petits cristaux d'un bleu foncé. Ce sel se présente sous le microscope en prismes modifiés aux sommets et sur les faces latérales. Ce sel est soluble dans l'alcool.

Le méthylamido-α-butyrate de cuivre renferme de l'eau de cristallisation, qu'il perd entre 110° et 120°; à une température un peu plus élevée, il verdit et commence à s'altérer. A une température beaucoup plus élevée il fond, se boursoufle et brûle avec flamme; il laisse comme résidu un mélange de cuivre et d'oxyde de cuivre très facilement oxydable.

Soumis à l'analyse ce sel a fourni les résultats suivants :

I. $0^{gr},430$ de ce sel séché à l'air libre, perdirent entre 110° et 120° $0^{gr},047$ d'eau, ce qui correspond à 10,93 pour 100 d'eau; la théorie, pour un sel renfermant 2^{mol} d'eau, demande une perte de 10,96 pour 100; en outre, le résidu, soumis à l'incinération, puis oxydé, fournit $0^{gr},101$ d'oxyde de cuivre.

II. $0^{gr},603$ du même sel seulement, séché à l'air, fournirent $45^{cc},5$ d'azote à la température de $18^{o},5$ et sous une pression de 764^{mm}.

III. $0^{gr},394$ du même sel, séché dans les mêmes conditions, fournirent $0^{gr},277$ d'eau et $0^{gr},394$ d'acide carbonique.

Ces nombres conduisent à la composition du méthylamido-α-butyrate de cuivre, renfermant 2^{mol} d'eau de cristallisation.

		Trouvé.		
	Calculé.	I.	II.	III.
C^{10}	36,21	»	»	36,16
H^{24}	7,24	»	»	7,81
O^{6}	28,97	»	»	»
Az^{2}	8,45	»	8,73	»
Cu	19,13	18,76	»	»
	100,00			

II. — Acide éthylamido-α-butyrique et ses dérivés.

On connaît un homologue de l'acide éthylamido-α-butyrique : c'est l'éthylglycocolle ou acide éthylamido-acétique,

qui a été obtenu par Heintz [1] en traitant à l'ébullition dans un appareil à retour de l'acide monochloracétique par de l'éthylamine en excès, maintenant le mélange à l'ébullition pendant plusieurs heures, distillant pour recueillir l'éthylamine, traitant par l'hydrate de plomb pour décomposer le chlorhydrate d'éthylamine et évaporant à consistance sirupeuse après avoir enlevé par l'hydrogène sulfuré une petite quantité de plomb dissous. Heintz obtint ainsi une substance cristalline qu'il purifia en la faisant recristalliser dans l'alcool.

Acide éthylamido-α-butyrique

$$CH^3 - CH^2 - CH, (AzH, C^2H^5) - CO, OH.$$

Pour obtenir l'acide éthylamido-α-butyrique, on fait réagir l'acide bromobutyrique normal sur l'éthylamine; il se forme de l'acide éthylamido-α-butyrique et du bromhydrate d'éthylamine, comme l'indique la formule suivante :

$$\underbrace{CH^3 - CH^2 - CH, Br - CO, OH}_{\text{Acide bromobutyrique.}} + \underbrace{2\,(AzH^2, C^2H^5)}_{\text{Éthylamine.}}$$

$$= \underbrace{CH^3 - CH^2 - CH, (AzH, C^2H^5) - CO, OH}_{\text{Acide éthylamido-α-butyrique.}} + \underbrace{AzH^2, C^2H^5, HBr}_{\text{Bromhydrate d'éthylamine.}}$$

Pour cela à une solution aqueuse très concentrée de mono-éthylamine pure (préparée à l'aide de la diéthyloxamide), renfermée dans un ballon entouré d'eau froide, on ajoute lentement de l'acide bromobutyrique normal; le mélange s'échauffe fortement et entre de lui-même en ébullition si l'on introduit trop rapidement l'acide bromé. On termine la réaction en chauffant le mélange à 100°,

---

[1] *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXIX, p. 27; 1864.

en vase clos, pendant huit heures environ. La réaction terminée, on traite le produit par un excès de baryte en solution, de manière à décomposer le bromhydrate d'éthylamine formé, et l'on fait bouillir tant qu'il se dégage de l'éthylamine. On précipite ensuite exactement la baryte par l'acide sulfurique faible; on filtre et on amène la liqueur à consistance sirupeuse; puis on l'étend d'eau et on la traite à une douce chaleur par un léger excès de carbonate d'argent, de manière à enlever tout le brome de la liqueur; on filtre pour séparer le bromure d'argent, puis on fait passer dans la liqueur un courant d'hydrogène sulfuré, afin d'enlever une petite quantité d'argent dissous; on filtre, et, par concentration, on obtient une masse cristalline qui se dessèche facilement au bain-marie. Cette masse, traitée par l'alcool bouillant, laisse déposer par le refroidissement un corps blanc cristallin qu'on sépare par pression; les eaux mères alcooliques, par concentration, fournissent une nouvelle cristallisation; finalement, les eaux mères deviennent sirupeuses; on en retire encore une petite quantité d'acide éthylamido-α-butyrique en les additionnant de quatre à cinq fois leur volume d'éther, dans lequel il est insoluble. Les différents dépôts d'acide éthylamido-α-butyrique sont alors repris par l'alcool bouillant. Après quelques cristallisations dans l'alcool, on obtient un produit parfaitement pur.

Ce corps, soumis à l'analyse, a fourni les résultats suivants :

I. $0^{gr},323$ de ce corps, séché à 110°, ont fourni $0^{gr},6505$ d'acide carbonique et $0^{gr},3005$ d'eau.

II. $0^{gr},623$ fournirent $55^{cc},5$ d'azote à $9^{\circ},5$ et à la pression de 760^{mm}.

Ces nombres conduisent à la composition de l'acide éthylamido-α-butyrique.

	Calculé.	Trouvé. I.	Trouvé. II.
C^6	54,96	54,92	»
H^{13}	9,92	10,33	»
Az	10,69	»	10,68
O^2	24,43	»	»
	100,00		

L'acide éthylamido-α-butyrique se dépose de sa solution alcoolique bouillante sous la forme de paillettes cristallines, d'un blanc éclatant. Cet acide est très soluble dans l'eau. Il est peu soluble dans l'alcool froid; il est un peu plus soluble dans l'alcool bouillant. Il est insoluble dans l'éther. L'acide éthylamido-α-butyrique est moins soluble dans l'eau et l'alcool que l'acide méthylamido-α-butyrique. L'acide éthylamido-α-butyrique peut être chauffé à 110° sans s'altérer; fortement chauffé, il se sublime complètement sans fondre et sans noircir, mais il dégage des vapeurs ammoniacales. Sa saveur est d'abord faiblement sucrée, puis elle devient légèrement amère. Il est neutre au tournesol. La solution aqueuse d'acide éthylamido-α-butyrique est sans action sensible sur le nitrate d'argent même bouillant. Cet acide est sans action à froid sur le nitrate mercureux; mais, à l'ébullition, il y a une légère réduction.

Chlorhydrate d'acide éthylamido-α-butyrique

$$CH^3 — CH^2, — CH(AzH.C^2H^5) — CO, OH, HCl.$$

Le chlorhydrate d'acide éthylamido-α-butyrique s'obtient en dissolvant l'acide éthylamido-α-butyrique dans un léger excès d'acide chlorhydrique, évaporant la liqueur à une douce chaleur, jusqu'à consistance sirupeuse, puis abandonnant le sirop dans le vide au-dessus de l'acide sulfu-

rique. Dans ces conditions, le chlorhydrate d'acide éthylamido-α-butyrique se dépose en cristaux blancs opaques, agglomérés, indéterminables. Ces cristaux sont très solubles dans l'eau et très déliquescents. Ils sont solubles dans l'alcool et insolubles dans l'éther. Ils peuvent être chauffés à 105° sans s'altérer. Ils ne renferment pas d'eau de cristallisation.

Soumis à l'analyse, ce sel a fourni les résultats suivants :

I. $0^{gr},403$ fournirent $0^{gr},3485$ de chlorure d'argent.

II. $0^{gr},349$ fournirent 25^{cc} d'azote à la température de $14^{\circ},5$ et sous la pression de 740^{mm}.

Ces nombres conduisent à la composition du chlorhydrate d'acide éthylamido-α-butyrique.

		Trouvé.	
	Calculé.	I.	II.
C^6	42,99	»	»
H^{14}	8,36	»	»
Az	8,36	»	8,18
Cl	21,19	21,39	»
O^2	19,10	»	»
	100,00		

Chloroplatinate d'acide éthylamido-α-butyrique

$$[CH^3 — CH^2 — CH, (AzH, C^2H^5) — CO, OH, HCl]^2, PtCl^4.$$

Le chloroplatinate d'acide éthylamido-α-butyrique s'obtient en ajoutant un excès de chlorure de platine à une solution de chlorhydrate d'acide éthylamido-α-butyrique, évaporant à une douce chaleur et abandonnant la solution concentrée dans le vide au-dessus de l'acide sulfurique. On obtient des cristaux d'un rouge orangé qui sont très solubles dans l'eau et l'alcool; ils sont très peu

solubles dans l'éther. Pour les purifier, on doit les laver avec un mélange de 4 parties d'éther environ avec 1 partie d'alcool absolu. Ces cristaux ne renferment pas d'eau de cristallisation.

Soumis à l'analyse, $0^{gr},556$ de ces cristaux laissèrent à l'incinération $0^{gr},164$ de platine, ce qui correspond à la composition du chloroplatinate d'acide éthylamido-α-butyrique.

	Calculé.	Trouvé.
Pt.....	29,28	29,49

Chloro-aurate d'acide éthylamido-α-butyrique

$$CH^3 - CH^2 - CH(AzH, C^2H^5) - CO, OH, HCl, AuCl^3.$$

Le chloro-aurate d'acide éthylamido-α-butyrique s'obtient en mélangeant des solutions concentrées de chlorure d'or et de chlorhydrate d'acide éthylamido-α-butyrique, en prenant les quantités indiquées par la théorie. En évaporant à une douce chaleur, puis abandonnant la solution dans le vide au-dessus de l'acide sulfurique, on obtient un sirop épais dans lequel apparaissent après un certain temps de petits cristaux jaunes d'or ; ces cristaux se séparent difficilement de leur eau mère, qui est très sirupeuse, ce qui rend très difficile la purification de ces cristaux. Le chloro-aurate d'acide éthylamido-α-butyrique est très soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther.

Sulfate d'acide éthylamido-α-butyrique

$$[CH^3 - CH^2 - CH, (AzH, C^2H^5) - CO, OH]^2, SO^4H^2.$$

On obtient le sulfate d'acide éthylamido-α-butyrique en dissolvant 2^{mol} d'acide éthylamido-α-butyrique dans 1^{mol} d'acide sulfurique étendu et évaporant à une douce chaleur jusqu'à consistance sirupeuse. Par refroidissement

on obtient une masse cristalline qui, au microscope, se montre formée de petits cristaux prismatiques. Ce sulfate est très soluble dans l'eau ; il est assez soluble dans l'alcool absolu ; il se dépose de sa solution dans l'alcool absolu sous la forme de fines aiguilles groupées ayant plusieurs millimètres de longueur. Ce sel n'est pas déliquescent.

Soumis à l'analyse, il a fourni les résultats suivants :

$0^{gr},500$ de ce sulfate ont fourni $0^{gr},326$ de sulfate de baryte.

Ce qui correspond à la composition du sulfate d'acide éthylamido-α-butyrique.

	Calculé.	Trouvé.
SO^3	22,22	22,38

Éthylamido-α-butyrate cuivrique

$$[CH^3 - CH^2 - CH, (AzH, C^2H^5) - CO, O]^2Cu + 2H^2O.$$

Pour obtenir l'éthylamido-α-butyrate de cuivre, on fait digérer à une douce chaleur une solution d'acide éthylamido-α-butyrique avec un léger excès de carbonate de cuivre précipité. Le carbonate de cuivre se dissout immédiatement et la liqueur prend une belle couleur bleue, semblable à celle que prennent les sels de cuivre traités par l'ammoniaque. On filtre, pour séparer l'excès de carbonate de cuivre, et l'on évapore la liqueur au bain-marie. Par refroidissement, il se dépose un sel d'un beau bleu.

L'éthylamido-α-butyrate de cuivre se présente en paillettes cristallines, d'un bleu foncé lorsqu'elles sont encore humides et d'un bleu tendre lorsque ce sel a été séché à l'air libre.

Ce sel est assez soluble dans l'eau chaude, mais peu soluble dans l'eau froide. Il est soluble dans l'alcool. L'éthylamido-α-butyrate de cuivre contient de l'eau de cristallisation, qu'il perd facilement à 120°, en prenant une

couleur intermédiaire entre le rouge lie de vin et la couleur violette du chlorure de chrome anhydre.

Soumis à l'analyse, ce sel a fourni les résultats suivants :

I. $0^{gr},3425$ de ce sel, séché à 120°, fournirent, par la combustion avec de l'oxyde de cuivre, $0^{gr},5555$ d'acide carbonique et $0^{gr},250$ d'eau.

II. $0^{gr},542$ de ce sel, séché à 120°, ont fourni 41^{cc} d'azote à la température de 16° et sous la pression de $773^{mm},5$.

III. $0^{gr},462$ de ce sel, séché à 120°, fournirent $0^{gr},113$ d'oxyde de cuivre par l'incinération.

Ces nombres conduisent à la composition de l'éthylamido-α-butyrate de cuivre anhydre.

		Trouvé.		
	Calculé.	I.	II.	III.
C^{12}.....	44,53	44,23	»	»
H^{24}.....	7,42	8,11	»	»
Az^{2}.....	8,66	»	8,97	»
Cu.....	19,60	»	»	19,53
O^{4}.....	19,79	»	»	»
	100,00			

En outre, $0^{gr},9935$ du sel seulement séché à l'air libre perdirent, à 120°, $0^{gr},1035$, ce qui correspond à une perte de 10,41 pour 100 d'eau ; la théorie exige, pour un sel renfermant 2^{mol} d'eau de cristallisation, une perte de 10,02 pour 100.

III. — Acide phénylamido-α-butyrique et ses dérivés.

On connaît un homologue de l'acide phénylamido-α-butyrique : c'est le phénylglycocolle ou acide phénylamidacétique. Ce corps a été obtenu par Michaelson et

Lippmann [1]; en faisant réagir l'aniline sur l'acide monobromacétique, il se forme du bromhydrate d'aniline et du phénylglycocolle, comme l'indique l'équation suivante :

$$\underbrace{CH^2, Br - CO, OH}_{\text{Acide bromacétique.}} + \underbrace{AzH^2, C^6H^5}_{\text{Aniline.}}$$

$$= \underbrace{CH^2, (AzH, C^6H^5) - CO.OH}_{\text{Phénylglycocolle.}} + \underbrace{AzH^2, C^6H^5, HBr}_{\text{Bromhydrate d'aniline.}}.$$

Cette opération s'effectue en introduisant l'acide monobromacétique dans de l'aniline dissoute dans l'éther, distillant l'éther, puis reprenant par l'eau qui dissout le phénylglycocolle et le bromhydrate d'aniline. Le phénylglycocolle, peu soluble dans l'eau, se dépose; on le purifie par quelques cristallisations.

Acide phénylamido-α-butyrique

$$CH^3 - CH^2 - CH, (AzH, C^6H^5) - CO, OH.$$

Pour obtenir l'acide phénylamido-α-butyrique, on traite une solution éthérée d'aniline par l'acide bromobutyrique normal; il se forme du bromhydrate d'aniline et de l'acide phénylamido-α-butyrique; la formule suivante exprime cette réaction :

$$\underbrace{CH^3 - CH^2 - CH, Br - CO, OH}_{\text{Acide bromobutyrique.}} + \underbrace{2(AzH^2, C^6H^5)}_{\text{Aniline.}}$$

$$= \underbrace{CH^3 - CH^2 - CH, (AzH, C^6H^5) - CO, OH}_{\text{Acide phénylamidobutyrique.}} + \underbrace{AzH^2, C^6H^5, HBr}_{\text{Bromhydrate d'aniline.}}.$$

---

[1] *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. LXI, p. 739; 1865.

Cette opération se fait de la manière suivante. On dissout l'aniline (2^{mol}) dans son poids d'éther anhydre, puis on y ajoute l'acide bromobutyrique normal (1^{mol}). La réaction a lieu immédiatement, en ne produisant qu'une faible élévation de température. On distille l'éther, puis on chauffe à 100° pendant une heure, afin de terminer la réaction ; le tout se prend en une masse d'un blanc jaunâtre.

Après refroidissement on traite par une petite quantité d'eau froide; le bromhydrate d'aniline, très soluble, se dissout, et il reste une masse poisseuse peu soluble dans l'eau. On épuise cette substance par l'eau bouillante; l'acide phénylamido-α-butyrique se dissout. Après plusieurs épuisements il reste une substance résineuse fusible dans l'eau bouillante et à peine soluble dans l'eau. On concentre alors les solutions d'acide phénylamido-α-butyrique; pendant cette opération, il se dépose un peu de la substance visqueuse dont il a été question plus haut; on la sépare par filtration et on abandonne la liqueur au refroidissement. Il se dépose une substance solide ayant la forme de petits grains rayonnés qu'on purifie par plusieurs cristallisations dans l'eau.

Ce corps, après dessiccation à 110°, a donné à l'analyse les résultats suivants :

I. $0^{gr},2165$ ont donné $0^{gr},530$ d'acide carbonique et $0^{gr},1505$ d'eau.

II. $0^{gr},2225$ ont fourni $0^{gr},544$ d'acide carbonique et $0^{gr},153$ d'eau.

III. $0^{gr},421$ fournirent 30^{cc} d'azote à 22° et sous la pression de 768^{mm}.

Ces nombres conduisent à la composition de l'acide phénylamido-α-butyrique.

	Calculé.	Trouvé. I.	II.	III.
C^{10}.....	67,04	66,76	66,68	»
H^{13}.....	7,26	7,72	7,64	»
Az.	7,82	»	»	8,14
O^{2}.....	17,88	»	»	»
	100,00			

L'acide phénylamido-α-butyrique se présente sous la forme d'une poudre blanche grenue, très légère. Cet acide est peu soluble dans l'eau froide, un peu plus soluble dans l'eau bouillante; il est très soluble dans l'esprit de bois, l'alcool et l'éther. La solution aqueuse de cet acide amidé possède une faible réaction acide. Il peut être chauffé à 110° sans fondre; mais, fortement chauffé, il fond en donnant naissance à un liquide légèrement ambré qui se solidifie par le refroidissement en une masse poisseuse. Même en solution très étendue, il réduit le nitrate d'argent à une douce température en produisant un dépôt d'argent miroitant. Enfin, une solution froide très étendue d'acide phénylamido-α-butyrique précipite en blanc le nitrate mercureux et le réduit à chaud.

Chlorhydrate d'acide phénylamido-α-butyrique

$$CH^3 - CH^2 - CH, (AzH, C^6H^5) - CO, OH, HCl.$$

Le chlorhydrate d'acide phénylamido-α-butyrique s'obtient en dissolvant, à l'aide d'une douce chaleur, cet acide amidé dans un léger excès d'acide chlorhydrique faible, et laissant cristalliser dans le vide au-dessus de l'acide sulfurique. On obtient un corps cristallisé en aiguilles groupées, formant des mamelons volumineux.

Ce corps, soumis à l'analyse, a fourni les résultats suivants :

I. $0^{gr},352$ de ce corps, chauffés en tubes entre 180° et

200° avec de l'acide nitrique et du nitrate d'argent, fournirent $0^{gr},2345$ de chlorure d'argent. (Pour doser le chlore contenu dans ce chlorhydrate, on a été obligé d'avoir recours au procédé de Carius pour doser le chlore dans les substances organiques, car on ne peut employer le procédé que l'on suit ordinairement pour doser le chlore dans les chlorures, à cause de la réduction partielle qu'éprouve le chlorure d'argent en présence de l'acide phénylamido-α-butyrique.)

II. $0^{gr},266$, brûlés à l'aide du chromate de plomb, fournirent $0^{gr},537$ d'acide carbonique et $0^{gr},177$ d'eau.

III. $0^{gr},459$ fournirent $28^{cc},5$ d'azote à la température de 22° et à la pression de 764^{mm}.

Ces nombres conduisent à la composition du chlorhydrate d'acide phénylamido-α-butyrique.

		Trouvé.		
	Calculé.	I.	II.	III.
C^{10}.....	55,69	»	55,05	»
H^{14}.....	6,50	»	7,35	»
Az.....	6,50	»	»	7,05
Cl.....	16,47	16,47	»	»
O^{2}.....	14,84	»	»	»
	100,00			

Le chlorhydrate d'acide phénylamido-α-butyrique se présente en petits mamelons blancs formés d'aiguilles groupées; il est très soluble dans l'eau, moins soluble dans l'alcool et très peu soluble dans l'éther. Il ne renferme pas d'eau de cristallisation. Il peut être chauffé à 110° sans s'altérer; mais, chauffé fortement, il fond en donnant une masse brune et se décompose. Enfin les cristaux de chlorhydrate d'acide phénylamido-α-butyrique brunissent à la lumière; après un certain temps, même conservés à l'abri de la lumière, ils deviennent presque complètement noirs.

NOTE SUR QUELQUES PROPRIÉTÉS DES MÉLANGES DE CYANURE DE MÉTHYLE AVEC L'ALCOOL ORDINAIRE ET AVEC L'ALCOOL MÉTHYLIQUE;

PAR MM. CAMILLE VINCENT ET DELACHANAL.

Nous avons précédemment indiqué [1] l'existence, à l'état de mélange avec le sulfure de carbone et l'alcool ordinaire, du cyanure de méthyle dans les produits légers des benzines brutes de houille.

Nous avons séparé à l'état de pureté le sulfure de carbone et l'alcool, mais nous n'avons pu alors obtenir que du cyanure de méthyle renfermant environ 30 pour 100 d'alcool. Nous sommes parvenus depuis à obtenir une petite quantité de cyanure pur en épuisant l'action de l'acide phosphorique anhydre sur notre produit le plus riche en cyanure; nous avons ainsi donné naissance à des acides phosphoviniques, à de l'acétate d'éthyle et à de l'oxyde d'éthyle, que la distillation a permis de séparer très facilement du cyanure.

Nous avons constaté que le cyanure de méthyle ainsi préparé bout à 81°,6 sous la pression normale (nombre s'accordant avec celui qui est généralement admis), tandis que les mélanges sur lesquels nous avons opéré bouillent vers 73°, c'est-à-dire à une température beaucoup plus basse que celle de chacun des deux liquides alcool et cyanure, ce qui pouvait faire supposer l'existence d'un troisième produit dans le mélange. Nous avons alors utilisé la petite quantité de cyanure de méthyle pur que nous avions obtenue, pour étudier les propriétés de ses divers

---

[1] *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. LXXXVI, p. 340.

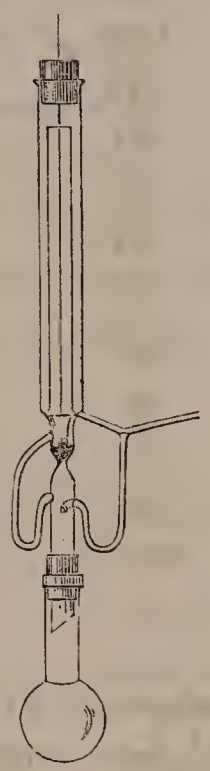
mélanges avec l'alcool, et nous avons tout d'abord reconstitué le mélange à 70 pour 100 de cyanure, dont le point d'ébullition s'est trouvé le même que celui du mélange dont nous étions partis; nous en avons conclu d'abord à l'absence probable d'un troisième corps dans notre mélange primitif et ensuite que les points d'ébullition des mélanges de ces deux corps devaient être, en général, très différents et pour la plupart inférieurs au point d'ébullition de l'alcool : c'est ce que l'expérience a pleinement vérifié.

Nous avons donc été conduits à étudier les mélanges d'alcool ordinaire et de cyanure de méthyle au point de vue de leur point d'ébullition et de leur densité; puis nous en avons déduit une méthode rationnelle de séparation de ces deux corps, qui nous a permis d'obtenir, à l'état de pureté, des quantités relativement considérables de cyanure de méthyle au moyen des produits les plus légers de la benzine brute de houille, qui sont la source la plus abondante de ce produit.

1. *Points d'ébullition des mélanges d'alcool et de cyanure de méthyle.* — Nous avons fait, par pesées, des mélanges renfermant 10, 20, 30, 90 pour 100 d'alcool, et nous en avons pris les points d'ébullition, au moyen d'un appareil à reflux et à double enveloppe de vapeur, disposé de façon à éviter tout fractionnement en opérant sur une faible quantité de mélange. Cet appareil se compose (*fig.* 1) d'un ballon auquel s'adapte, au moyen d'un bouchon, un long tube vertical dans lequel plongent le réservoir et la tige d'un thermomètre. Ce tube est légèrement étranglé vers le premier tiers et porte un petit panier en platine, au-dessus duquel se rassemblent les produits qui s'y condensent, et dont l'excès se déverse constamment dans le ballon par un tube siphon, comme dans l'appareil de MM. Lebel et Henninger. Pour éviter le refroidissement extérieur du tube, la partie comprise au-dessus de l'étranglement est enveloppée par un manchon concentrique dans lequel passent

les vapeurs avant de se rendre dans un réfrigérant à reflux; un second tube siphon ramène constamment à la partie inférieure du tube les produits condensés.

Fig. 1.



Cet appareil permet, avec une très petite quantité de liquide, de prendre le point d'ébullition des mélanges, la température de la vapeur se maintenant constante.

La température d'ébullition des mélanges de cyanure de méthyle et d'alcool décroît d'abord très rapidement, à mesure que la proportion d'alcool augmente; ainsi, un mélange formé de 10 d'alcool et de 90 de cyanure bout à 76°,8 sous la pression normale, ce qui correspond à un abaissement de 4°,8 sur le point d'ébullition du cyanure. La température minima d'ébullition est celle du mélange renfermant 56 d'alcool et 44 de cyanure; il est à remarquer que ces proportions correspondent presque exactement à un mélange formé d'équivalents égaux de chacun des corps.

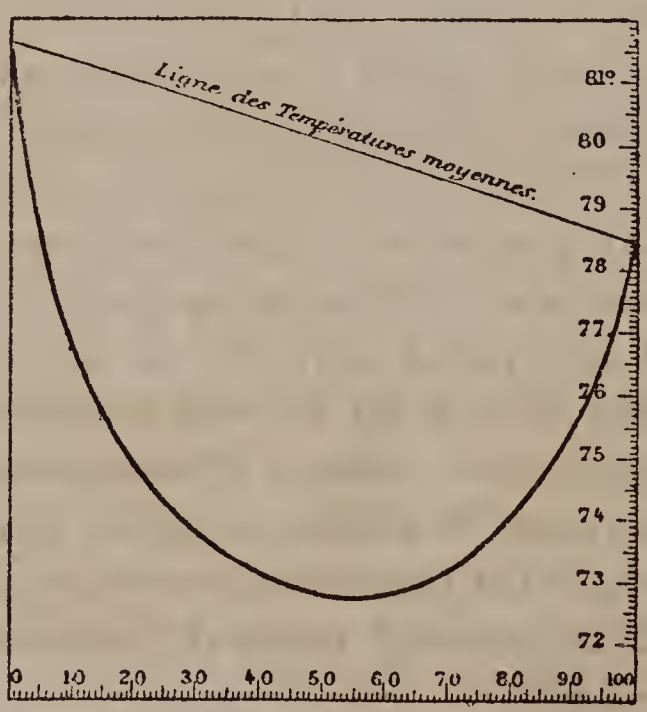
La température s'élève ensuite à mesure que la proportion d'alcool augmente.

Le Tableau et la courbe ci-dessous indiquent les résultats de nos expériences et montrent la marche du phénomène :

Alcool.	Cyanure.	Température d'ébullition.
0	100	81,6
10	90	76,8
20	80	74,8
30	70	73,8
40	60	73,2
50	50	72,7
56	44	72,6
60	40	72,7
70	30	73,2
80	20	74,1
90	10	75,4
100	0	78,4

Courbe donnant les températures d'ébullition des mélanges de cyanure de méthyle et d'alcool ordinaire sous la pression normale de 760^{mm}.

Fig. 2.



2. *Densité des différents mélanges d'alcool et de cya-*

nure de méthyle. — Les résultats précédents nous ont conduits à chercher si la densité de ces divers mélanges ne présentait pas des anomalies ; nous avons déterminé, par la méthode du flacon, la densité à 0° de ces mélanges. Nous avons constaté que la densité des produits riches en cyanure s'écarte peu de la densité moyenne, tandis que celle des mélanges riches en alcool s'en écarte relativement davantage ; en outre, qu'il existe un maximum de densité supérieur à la densité de l'alcool lui-même.

Les résultats de nos expériences sont consignés dans le Tableau ci-dessous et représentés graphiquement par la courbe de la *fig.* 3.

MÉLANGES		Densité	Contraction
Alcool.	Cyanure.	à 0°.	à 0°.
0	100	0,8052	0
10	90	0,8059	0,00007
20	80	0,8067	0,00017
30	70	0,8075	0,00029
40	60	0,8083	0,00046
50	50	0,8092	0,00071
60	40	0,8102	0,00111
70	30	0,8114	0,00177
80	20	0,8127	0,00251
90	10	0,8130	0,00211
95	5	»	0,00138
100	0	0,8120	0

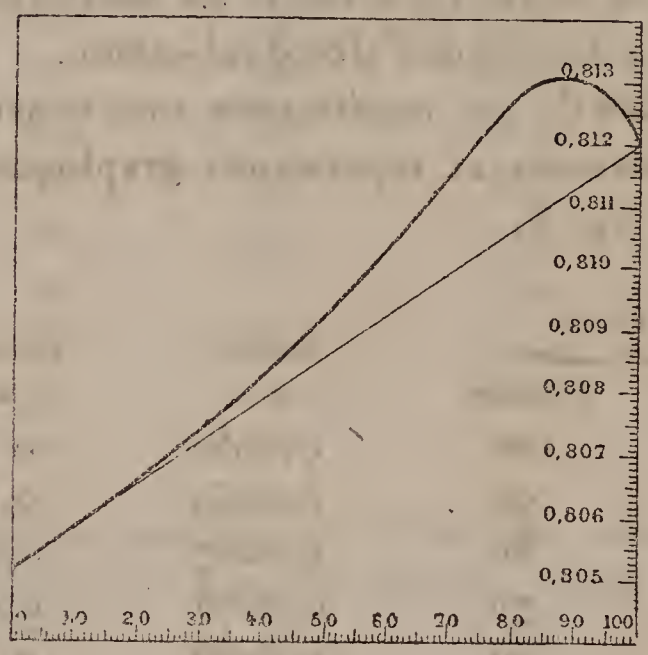
La quatrième colonne du Tableau précédent indique la contraction produite dans les différents mélanges d'alcool et de cyanure. Cette contraction, d'abord très faible pour les mélanges riches en cyanure, croît très rapidement, présente un maximum qui correspond à 81 pour 100 d'alcool pour diminuer très vite ensuite.

La courbe représentée *fig.* 4, construite en portant

en abscisses les proportions relatives d'alcool et en ordonnées les contractions absolues, montre la marche de ce phénomène.

Courbe représentant les densités des mélanges de cyanure de méthyle et d'alcool éthylique à 0°.

Fig. 3.



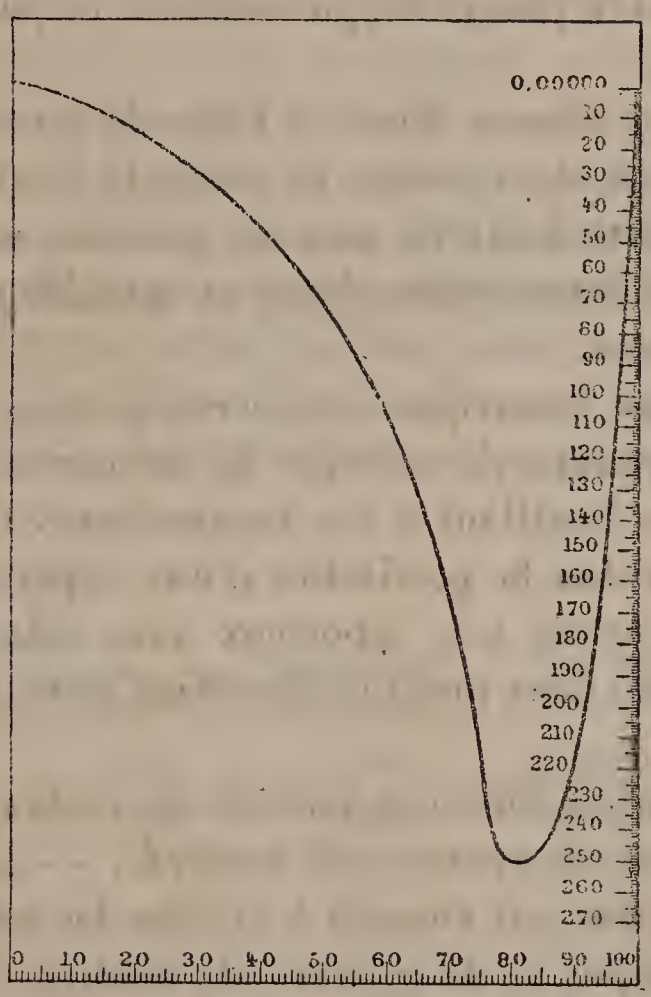
3. *Méthode rationnelle de séparation du cyanure de méthyle et de l'alcool éthylique.* — En examinant la courbe (*fig.* 2), on remarque qu'il existe un mélange de cyanure de méthyle et d'alcool distillant à la température minima de 72°,6 sous la pression normale. Ce mélange renferme 56 pour 100 d'alcool. Or l'expérience montre qu'en prenant un mélange dans des proportions différentes et le soumettant à la distillation fractionnée, on obtient d'abord le mélange distillant à température minima, et qu'ensuite la température s'élève graduellement.

Il peut se présenter deux cas : si l'on opère sur un mélange riche en cyanure, on obtient d'abord un produit à 56 pour 100 d'alcool et ensuite des produits beaucoup plus riches en cyanure que le mélange primitif; si, au

contraire, on opère sur un mélange riche en alcool, on obtient d'abord le produit passant à la température minima, puis des mélanges plus riches en alcool que le mélange primitif.

Courbe représentant les contractions des mélanges de cyanure de méthyle et d'alcool à 0°.

Fig. 4.



Il résulte de cette observation que pour séparer du cyanure il convient, tout d'abord, de soumettre à la distillation le mélange brut de cyanure et d'alcool pour classer les produits; puis de faire dissoudre la plus grande proportion possible de chlorure de calcium dans le mélange minimum (indécomposable par la distillation seule) afin d'absorber de l'alcool, ensuite de distiller au bain-marie et de soumettre de nouveau à la distillation fractionnée

le produit obtenu, dans un appareil de MM. Lebel et Henninger.

En opérant de cette façon, on arrive rapidement à séparer une forte proportion d'alcool (facile d'ailleurs à obtenir exempt de cyanure par l'action à chaud d'un alcali hydraté), et du cyanure de méthyle, presque complètement pur. Les dernières traces d'alcool sont facilement éliminées par une distillation sur une petite quantité d'acide phosphorique anhydre et par une seule rectification.

Nous avons obtenu ainsi, à l'état de pureté parfaite, plusieurs litres de cyanure de méthyle bouillant d'une façon constante à 81°,6 sous la pression normale. Ce produit possède une odeur douce et agréable qui rappelle celle de l'alcool.

Nous ferons remarquer que c'est grâce à cette propriété du cyanure de méthyle de former avec l'alcool des mélanges bouillant à des températures relativement basses qu'est due la possibilité d'une séparation facile, tandis qu'il serait très laborieux sans cela de séparer par distillation deux produits distillant à une température très voisine.

4. *Points d'ébullition et densités des mélanges d'alcool méthylique et de cyanure de méthyle.* — Les résultats précédents nous ont engagés à étudier les mélanges d'alcool méthylique et de cyanure de méthyle. Nous avons dû d'abord préparer de l'alcool méthylique pur. Nous avons eu recours pour cela à la décomposition du citrate de méthyle pur par une lessive de potasse. Le produit obtenu a été séché sur la chaux, puis rectifié sur le sodium. L'alcool méthylique pur ainsi préparé bout à 64°,8 sous la pression normale.

Cette température s'écartant notablement de celles qui sont indiquées (66°,5, 66°,4, 66°,3, 60°), notre thermomètre ayant été vérifié avec soin et étant d'ailleurs un

étalon, nous avons cru devoir préparer d'autre alcool méthylique au moyen du formiate de méthyle pur, selon le procédé de MM. Bardy et Bordet.

Cet alcool, séché d'une façon absolue par la chaux d'abord, puis par le sodium, a présenté exactement le même point d'ébullition, ce qui nous autorise à considérer le nombre 64°,8 comme représentant la température d'ébullition de l'alcool méthylique pur et anhydre sous la pression normale de 760^{mm}, ramenée à 0°.

Les mélanges d'alcool méthylique et de cyanure de méthyle présentent des phénomènes analogues à ceux des mélanges d'alcool ordinaire et de cyanure.

Nous avons fait des mélanges renfermant 10, 20, 30, etc., 90 pour 100 d'alcool méthylique ; nous en avons pris les points d'ébullition et les densités, puis nous avons calculé la contraction produite dans ces divers mélanges.

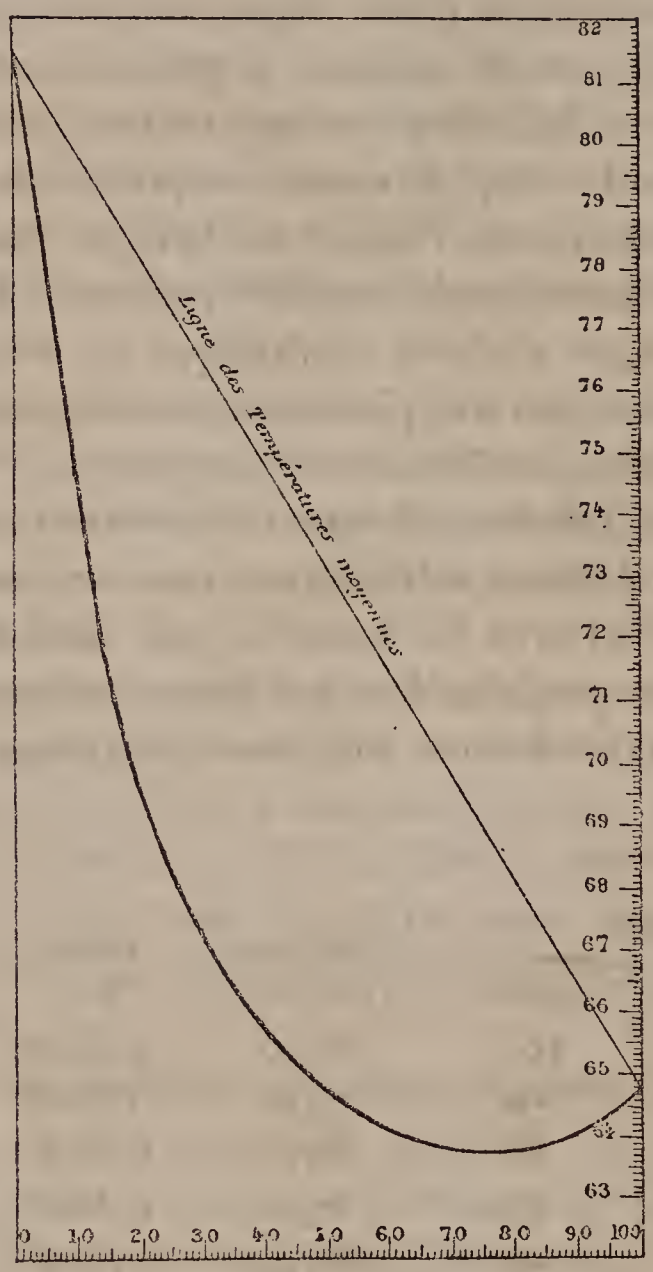
Les résultats obtenus sont consignés dans le Tableau ci-dessous :

MÉLANGES.		Température d'ébullition.	Densité à 0°.	Contraction à 0°.
Alcool méthylique.	Cyanure.			
0	100	81,6	0,8052	0
10	90	74,0	0,8063	0,00076
20	80	69,2	8.8073	0,00148
30	70	67,1	0,8083	0,00218
40	60	65,7	0,8093	0,00278
50	50	64,8	0,8102	0,00332
60	40	64,2	0,8110	0,00378
70	30	63,8	0,8115	0,00384
80	20	63,7	0,8115	0,00318
90	10	64,0	0,8109	0,00192
100	0	64,8	0,8098	0

La courbe ci-après (*fig.* 5) donne les températures

d'ébullition des mélanges de cyanure de méthyle et d'alcool méthylique sous la pression normale de 760^{mm}.

Fig. 5.

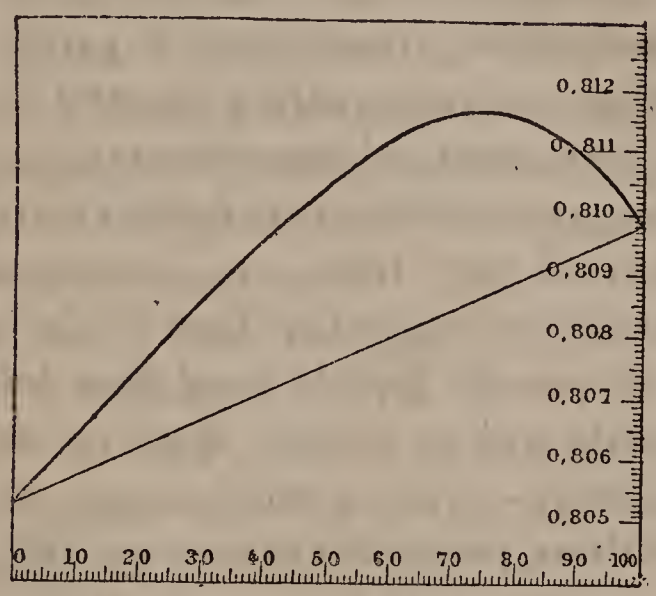


La courbe (*fig.* 6), construite en portant en abscisses les proportions relatives d'alcool méthylique et en ordonnées les densités trouvées, montre la marche de la variation des densités des mélanges de cyanure de méthyle et d'alcool méthylique à 0°.

La séparation du cyanure de méthyle de l'alcool méthylique doit pouvoir s'effectuer de la même façon que de l'alcool ordinaire.

L'opération doit probablement être même facilitée, par la différence plus considérable des points d'ébullition du

Fig. 6.



cyanure pur et du mélange qui bout à la température minima.

SUR LE POINT DE CONGÉLATION DES LIQUEURS ALCOOLIQUES;

PAR M. F.-M. RAOULT,

Professeur de Chimie à la Faculté des Sciences de Grenoble.

I. — CONGÉLATION DES MÉLANGES D'ALCOOL ET D'EAU.

Nature de la glace. — Si l'on expose un mélange d'alcool et d'eau à des températures de plus en plus basses, il se concrète de plus en plus, mais il se ne solidifie jamais complètement. La partie qui se congèle est formée de paillettes, souvent très minces, qui retiennent par capillarité une portion plus ou moins considérable, et parfois la totalité, de ce qui reste liquide. La glace formée n'est jamais dure, et elle l'est d'autant moins que le mélange est plus

riche en alcool. M. Melsens (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. LXXVI et LXXVII), ayant débarrassé, par le turbinage, cette glace de la partie liquide interposée, a trouvé qu'elle ne renfermait plus que de l'eau pure. J'ai moi-même trouvé que la partie congelée à — 15°, dans un mélange renfermant 16^{gr} d'alcool pour 100^{gr} d'eau, après avoir été séparée autant que possible du liquide par des pressions fortes et répétées entre des doubles de papier buvard très froid, ne renfermait plus que 0,5 pour 100 d'alcool, quantité bien faible et qu'il faut rapporter à un peu de liquide resté dans les feuillets de glace. La partie qui se congèle dans ces mélanges, du moins entre 0° et — 15°, n'est donc que de l'eau pure. Des considérations, présentées dans ce qui suit, permettent même d'étendre cette conclusion aux parties qui se congèlent entre 0° et — 30°. Un fait que j'ai observé et qui me paraît de nature à la corroborer encore, c'est que, entre 0° et — 30°, le contact d'un morceau de glace pure fait immédiatement cesser la surfusion des mélanges alcooliques.

Détermination des points de congélation. — On sait depuis longtemps, d'une manière générale, que les dissolutions alcooliques se gèlent à des températures d'autant plus basses que la proportion d'alcool y est plus forte; mais il n'a été fait, jusqu'à présent, aucune détermination précise de leur point de congélation.

Dans le but de combler cette lacune, j'ai commencé par préparer des dissolutions alcooliques d'un titre exactement déterminé, en mélangeant des poids connus d'alcool anhydre et d'eau. Les densités de ces mélanges correspondaient exactement, dans les Tables de Tralles, aux nombres fournis par la synthèse directe. Leur composition était donc connue d'une manière certaine.

Pour trouver la température à laquelle *commence* la congélation d'un de ces mélanges, j'en verse environ 120^{cc}

dans une éprouvette en cristal de $0^m,05$ de diamètre. J'y suspends un thermomètre à mercure et j'y introduis un agitateur animé d'un mouvement automatique. Tout le système est maintenu dans une position fixe. Immédiatement au-dessous de l'éprouvette, sur une planche qui peut être élevée ou abaissée à volonté au moyen d'une vis, je dispose un mélange réfrigérant au milieu duquel se trouve un verre à demi rempli d'alcool. En élevant plus ou moins le mélange réfrigérant, on fait plus ou moins plonger l'éprouvette dans l'alcool refroidi, ce qui permet de la porter et de la maintenir à toutes les températures comprises entre 0° et — 40°. Grâce à cette disposition, l'agitation ne cesse jamais et la lecture du thermomètre se fait sans difficulté.

La détermination exacte de la température à laquelle commence la congélation est rendue difficile par deux raisons : la première, c'est que les mélanges alcooliques éprouvent souvent le phénomène de surfusion, c'est-à-dire qu'ils conservent l'état liquide, même quand ils sont refroidis au-dessous de leur point de congélation normal; la deuxième, c'est que la composition du liquide change par le fait même de la congélation et que la température à laquelle celle-ci se produit s'abaisse à mesure qu'une plus grande proportion de liquide est congelée. Pour faire cesser la surfusion, j'introduis dans le mélange alcoolique refroidi un fil de fer retenant à sa surface quelques parcelles du même mélange, préalablement congelé dans un petit tube à essai plongé dans le mélange réfrigérant : si ces parcelles se détachent et disparaissent, c'est que le liquide de l'éprouvette n'est pas encore descendu au point de congélation; si, au contraire, elles persistent, augmentent de volume et donnent naissance à des paillettes légères de glace qui flottent et se multiplient dans la masse liquide, c'est que le point de congélation est atteint ou dépassé. Le

point de congélation est situé entre les deux températures correspondant à ces deux phénomènes, et il est connu d'autant plus exactement qu'elles sont plus rapprochées. On parvient, en multipliant les observations, à le déterminer avec précision à $\frac{1}{10}$ de degré près.

Mes expériences ont porté sur douze mélanges alcooliques de concentration différente. Les résultats obtenus sont consignés dans le Tableau suivant :

Tableau A, *donnant les résultats directs de l'expérience.*

Poids d'alcool dans 100gr d'eau.	Point où commence la congélation.	Abaissement par gramme d'alcool ajouté à 100gr d'eau.
gr	°	°
0,00	0,00	0,377
2,47	— 0,95	0,377
5,04	— 1,95	0,377
7,29	— 2,80	0,377
10,54	— 4,00	0,377
15,19	— 5,80	0,430
19,56	— 7,80	0,470
24,70	—10,60	0,528
29,15	—12,80	0,528
40,68	—18,90	0,528
51,02	—24,30	0,528
59,66	—28,20	0,430
70,15	—32,10	0,400

Un calcul d'interpolation, appliqué aux résultats du Tableau précédent, permet de trouver le point de congélation des mélanges de composition intermédiaire. Les résultats ainsi calculés figurent dans le Tableau suivant.

Tableau B, *faisant connaître la richesse des dissolutions alcooliques qui se congèlent aux différents degrés de l'échelle thermométrique.*

Point de congélation du mélange.	Poids d'alcool mêlé à 100gr d'eau.	Titre alcoolique centésimal du mélange pour 100.
0	gr	vol
0,0	0,00	0,0
— 0,5	1,32	1,6
— 1,0	2,65	3,2
— 1,5	3,97	4,8
— 2,0	5,50	6,3
— 2,5	6,62	7,8
— 3,0	7,95	9,2
— 3,5	9,27	10,6
— 4,0	10,60	11,8
— 4,5	11,90	13,1
— 5,0	13,00	14,2
— 6,0	15,30	16,4
— 7,0	17,80	18,7
— 8,0	19,80	20,4
— 9,0	21,90	21,9
—10,0	23,60	23,3
—12,0	27,60	26,4
—14,0	31,30	29,1
—16,0	35,10	31,3
—18,0	39,00	33,8
—20,0	42,80	36,1
—22,0	46,60	38,3
—24,0	50,60	40,0
—26,0	54,80	41,6
—28,0	59,20	43,7
—30,0	64,60	46,2
—32,0	70,00	47,9

Ces Tables permettent de déterminer la richesse des dissolutions alcooliques, d'après leur point de congéla-

tion, avec une exactitude qui ne le cède pas à l'emploi de l'aréomètre. C'est un moyen ajouté à tant d'autres que l'on connaît et qui peut-être pourrait, dans certains cas, rendre des services.

Remarques. — Le Tableau A donne lieu à plusieurs remarques importantes :

1° Pour les dissolutions alcooliques renfermant de 0^{gr} à 10^{gr} d'alcool pour 100^{gr} d'eau, l'abaissement au-dessous de 0° du point de congélation est proportionnel au poids d'alcool dissous dans un poids d'eau constant; il est de 0°,377 par gramme d'alcool ajouté à 100^{gr} d'eau, de sorte que, si l'on prend pour abscisses les poids d'alcool mélangés à 100^{gr} d'eau et pour ordonnées les températures de congélation, les résultats sont représentés par une ligne droite passant par l'origine des coordonnées. Les dissolutions alcooliques, à ce degré de dilution, se comportent donc comme les dissolutions des sels anhydres, et il faut en conclure que, *dans les mélanges renfermant moins de* 10^{gr} *d'alcool pour* 100^{gr} *d'eau, et aux températures comprises entre* 0° *et* — 4°, *l'alcool existe à l'état de simple dissolution et non à l'état d'hydrate.* Quant à la nature de la portion qui se congèle dans ces dissolutions, elle est, comme l'indique la régularité des phénomènes, indépendante du degré de dilution; cette partie est donc formée d'eau pure, ce que nous savions déjà.

2° Pour les dissolutions renfermant de 10 à 24 d'alcool pour 100 d'eau, en poids, l'abaissement du point de congélation croît sans régularité avec le degré de concentration.

3° Pour les dissolutions qui renferment de 24 à 51 d'alcool anhydre pour 100 d'eau, le retard du point de congélation dû à l'addition de chaque gramme d'alcool à 100^{gr} d'eau est constant et égal à 0°,528; mais l'abaissement total au-dessous de 0° n'est plus proportionnel au poids total de l'alcool. La ligne qui représente la variation

du point de congélation dans cet intervalle est donc encore une droite; seulement, cette droite ne passe plus par l'origine des coordonnées. Cette circonstance remarquable indique que, dans les dissolutions de ce titre, l'abaissement du point de congélation au-dessous de 0° est proportionnel au poids d'un certain hydrate d'alcool dissous dans un poids d'eau constant. La composition de cet hydrate peut être calculée au moyen des données du Tableau A, comme celle des hydrates salins l'a été par Rüdorff.

Soient, pour une première dissolution alcoolique, p le poids d'alcool contenu dans 100 d'eau, x le poids d'eau combiné avec cet alcool à l'état d'hydrate, t le point de congélation du mélange. Soient, en outre, p', x', t' les quantités correspondantes pour une seconde dissolution. On a, puisque l'abaissement total est proportionnel au poids d'hydrate dissous dans un poids d'eau constant,

$$\frac{(p+x)\,100}{100-x} \times \frac{100-x'}{(p'+x')\,100} = \frac{t}{t'}.$$

De plus, puisque la composition de l'hydrate est la même pour les dissolutions considérées,

$$\frac{p}{x} = \frac{p'}{x'}.$$

De ces deux équations on peut tirer la valeur de $\frac{p}{x}$, c'est-à-dire le rapport de l'alcool anhydre à l'eau combinée.

En posant, d'après les données du Tableau A,

$$p = 24,70, \quad t = -10^\circ,6, \quad p' = 51,02, \quad t' = -24^\circ,3,$$

on trouve, tout calcul fait,

$$\frac{p}{x} = 2,55.$$

Or ce nombre 2,55 est précisément le rapport entre 46, équivalent de l'alcool, et 18, poids de $2^{éq}$ d'eau. Donc, *dans les dissolutions alcooliques renfermant de* 24 *à* 51 *d'alcool pour* 100 *d'eau, et entre les températures* — 10° *et* — 24°, *l'alcool existe en combinaison avec* $2^{éq}$ *d'eau, c'est-à-dire à l'état de bihydrate de la formule*

$$C^4H^6O^2 + 2HO.$$

4° Pour les dissolutions renfermant plus de 51 d'alcool pour 100 d'eau, la régularité cesse, ce qui semble annoncer un changement dans la nature de la glace formée.

Concentration et proportion de la partie restée liquide. — La partie qui se congèle, dans ces mélanges, étant formée d'eau pure, celle qui reste liquide est plus riche en alcool que la liqueur primitive. Le point de congélation s'abaisse donc à mesure que la solidification fait des progrès et de telle sorte qu'à chaque instant il corresponde à la richesse en alcool de la partie liquide, conformément aux Tableaux qui précèdent. Ces Tableaux permettent donc, la température d'un mélange alcoolique partiellement congelé étant connue, de connaître exactement la richesse en alcool de la partie non congelée. Un calcul, qu'il est inutile de présenter ici, permettrait même de trouver la proportion de glace formée dans un semblable mélange, connaissant son titre primitif et la température à laquelle il a été abaissé.

II. — Congélation des liqueurs fermentées.

J'ai déterminé, par les mêmes méthodes que ci-dessus, le point de congélation de diverses liqueurs fermentées. Les résultats sont consignés dans le Tableau suivant.

Nature du liquide.	Titre alcoolique centésimal.	Point de congélation du liquide.	Point de congélation d'un mélange d'alcool et d'eau de même titre.
		°	°
Cidre.....	4,8	— 2,0	—1,5
Bière.....	6,3	— 2,8	—2,0
Vin rouge ordinaire.	6,8	— 2,7	—2,2
Vin blanc ordinaire.	7,0	— 3,0	—2,3
Beaujolais.....	10,3	— 4,4	—3,4
Bordeaux rouge....	11,8	— 5,2	—4,0
Bourgogne rouge...	13,1	— 5,7	—4,5
Roussillon rouge...	15,2	— 6,9	—5,5
Marsala.....	20,7	—10,1	—8,1

On voit que le point de congélation des vins et autres liqueurs fermentées est toujours un peu inférieur à celui de simples mélanges d'alcool et d'eau de même titre. La différence est vraisemblablement due aux acides et aux sels que ces liqueurs tiennent en dissolution; mais, leur quantité étant, en général, proportionnelle à celle de l'alcool, il en résulte, en définitive, que la différence est d'autant plus grande que le titre alcoolique est plus fort. On remarque, en fait, que, dans le Tableau précédent, *la différence entre le point de congélation d'un vin et celui d'un mélange d'alcool et d'eau de même titre est, à peu près, de* $\frac{1}{10}$ *de degré centigrade par degré centésimal d'alcool.* D'après cette observation, on pourrait juger approximativement de la richesse alcoolique d'un vin d'après sa température de congélation.

D'après ce qui précède, la richesse alcoolique de la partie restée liquide dans les liqueurs fermentées partiellement congelées dépend de la température finale et non du point de congélation primitif. Toutes les liqueurs fermentées, refroidies au même degré au contact de la glace, doivent donc être sensiblement au même titre alcoo-

lique. C'est, en effet, ce que démontre directement l'expérience suivante. Les différents vins mentionnés dans le Tableau précédent, ayant été placés dans des entonnoirs de même volume, dont la douille était bouchée, furent exposés à la gelée les uns à côté des autres, par une nuit très froide et où la température de l'air est descendue jusqu'à — 19°. La partie restée liquide étant, dans tous les entonnoirs, à une même température — 16°,8, on la soutira et on trouva que son titre alcoolique était, à 0°,5 près, le même pour tous les échantillons, et sensiblement de 29° C.

On peut donc, quoi qu'on en ait dit, enlever de l'eau aux vins et autres liqueurs fermentées, sous forme de glace, et amener ainsi la partie non congelée à un degré de concentration plus ou moins grand. Les données qui précèdent font connaître l'abaissement de température nécessaire pour arriver, par ce moyen, à un résultat déterminé. L'industrie, encore hésitante, de la congélation des vins y trouvera des renseignements utiles et peut-être des encouragements.

EXTRAIT D'UNE LETTRE DE M. VICENZO TEDESCHI DI ERCOLE.

« Catane, le 5 mai.

» Nous assistons depuis quelque temps à des faits volcaniques assez remarquables. Dans l'espace de dix mois, l'Etna a fait cinq fois d'abondantes éjections de fumée et de sable sans que ces phénomènes fussent suivis par des éruptions de lave. La plus considérable de ces éjections a été faite il y a peu de jours. Le 28 du mois dernier, à la suite de profonds mugissements souterrains et de nombreuses secousses de tremblement de terre, on vit apparaître sur le côté oriental de la montagne un gros nuage de vapeurs et de cendres qui s'échappaient par une crevasse

longue de près de 5^{km}. Cela mettait hors de doute l'imminence d'une éruption de lave. Déjà les neiges avaient fondu tout à coup autour du sommet de la montagne, des jets de vapeur chaude s'échappaient par plusieurs endroits, et les petits volcans vaseux du versant occidental étaient entrés dans une grande phase d'activité, comme cela arrive presque toujours à l'approche d'une grande éruption. Mais, à la surprise de ceux qui s'intéressent ici à la volcanologie, trente-six heures après le volcan était rentré dans un calme parfait.

» Ce phénomène a été d'autant plus remarquable, qu'on n'avait jamais vu, de mémoire d'homme, une grande éruption de vapeurs et de cendres faites par le flanc de la montagne, non suivie d'une éruption de matière incandescente. C'est là un fait nouveau dans l'histoire du fameux volcan de la Sicile, et j'incline à croire qu'il est dû à une circonstance accidentelle qu'offre en ce moment la montagne : je veux dire la présence d'une fente immense restée ouverte ou trop imparfaitement fermée dans plusieurs endroits. Cette fente est celle qui apparut sur l'Etna lors de l'éruption du 26 mai 1879 ; elle a une étendue de 12^{km} et traverse d'un bout à l'autre le cône du volcan.

» Dans les éruptions ordinaires, lorsque la lave ne s'échappe pas par le cratère central, mais se fraye une issue à travers les flancs du cône, il en résulte une fente longue de 3^{km} à 5^{km} qui livre passage dans toute son étendue à la matière incandescente. Il s'ensuit que les vapeurs et les gaz dont la dilatation soulève la lave ne peuvent s'échapper que fort lentement par des ouvertures qu'ils produisent au milieu de la matière liquide et qui forment ce qu'on appelle les *bouches d'éruption* ou *cratères*. Ces cratères, qui présentent presque toujours intérieurement la forme caractéristique d'un grand entonnoir, sont les régulateurs de la marche de l'éruption. Leurs ouvertures, pratiquées au milieu d'une matière rendue très élastique

par la fusion, sont toujours proportionnées à la tension des gaz qui les ont produites, et elles s'élargissent et se rétrécissent au fur et à mesure que la tension des gaz augmente ou diminue. Lorsque la tension est très forte et la lave peu liquide, les gaz qui s'échappent avec une très grande violence par les bouches d'éruption entraînent continuellement de la matière incandescente en parcelles infimes et agissent à la manière d'un grand pulvérisateur. Lorsque la matière est trop liquide, les gaz en détachent des morceaux qui bouchent un instant l'orifice des cratères et sont lancés à des hauteurs prodigieuses. De là les scories qui s'élèvent à tout moment vers la nue et les éclats formidables que l'on ne cesse jamais d'entendre pendant les grandes éruptions. Les scories éclatent souvent dans l'air comme des bombes énormes, et l'on peut comparer la fonction d'un cratère en activité à celle d'un mortier démesuré qui lancerait des projectiles explosibles vers le ciel.

» Ainsi tout est réglé, avec cette exactitude admirable dont la nature est maîtresse, pour que le mouvement des éruptions s'arrête peu à peu. Pendant que la lave se renverse à grands flots par la fente éruptive, les cratères répandus çà et là modèrent la tension des gaz qui soulèvent la lave. Lorsque l'embrasement va s'éteindre, les cratères commencent à s'obstruer. Cela permet à la lave d'arriver encore à la fente éruptive, lors même qu'elle est passée de l'état liquide à l'état pâteux. Cependant les bords de la fente commencent à se rapprocher, à cause de la matière qui, en perdant de sa chaleur, s'y fixe de plus en plus, et cela fait que l'ouverture que l'éruption a pratiquée sur le flanc de la montagne se retrouve parfaitement bouchée à la fin du paroxysme éruptif.

» Mais dans la double éruption de 1879, la fente étant trop étendue, les gaz ont pu s'échapper par plusieurs endroits qui n'étaient pas des cratères. Aussi cette éruption, qui s'était annoncée avec un appareil très imposant, n'eut-

elle que la brève durée de onze jours, et cela fut très heureux, car, si elle avait duré quelques jours de plus, elle aurait causé d'immenses dégâts. Bientôt la sortie de la lave se concentra dans la partie la plus basse de la fente, et elle s'arrêta lorsque la lave arrivait encore à la surface de la montagne dans un état parfaitement liquide. Aussi la fente ne fut-elle fermée dans plusieurs endroits que par les matières légères qui sortaient des cratères.

» Il en est résulté que la moindre tension de gaz a pu déboucher tout de suite l'ancienne ouverture, comme cela est arrivé tout dernièrement. Les gaz, qui ont trouvé de nombreuses issues (car la fente actuelle s'étend d'un bout à l'autre de la montagne), n'ont donc pas pu s'amasser à l'intérieur du volcan pour acquérir la tension nécessaire à soulever la matière fondue, et cela explique parfaitement l'absence de la lave dans les derniers phénomènes éruptifs.

» Quant à l'action de la tension des matières gazeuses dans les éruptions de lave, il faut la regarder comme un fait irréfutable. Ainsi, lorsque la lave arrive à l'air libre, elle laisse échapper quantité de vapeurs et de gaz sous forme de nuage ou de fumerons. Il faut donc admettre que ces vapeurs et ces gaz ont pénétré dans la matière solide par l'effet de l'immense pression à laquelle ils ont dû être soumis dans les profondes entrailles du volcan. Il est à remarquer encore que l'état plus ou moins liquide de la lave ne dépend pas entièrement du degré de fusion : il dépend beaucoup aussi de la quantité d'eau dont elle a été imprégnée. L'eau et le feu, que le vulgaire regarde comme des éléments incapables de se trouver ensemble, peuvent toutefois se mettre parfaitement d'accord par l'effet d'une immense pression. Or, par l'effet de l'immense pression que ces corps subissent dans le fond du volcan, l'eau pénètre les corps solides et les amène à un état qui n'est ni liquide par fusion ni liquide par *solution*, mais un

état pâteux dû à une réunion de parcelles physiques capables de se mouvoir les unes sur les autres dans une matière à demi fondue qui les entoure, mêlée à de l'eau et à d'autres substances capables de les tenir séparées. Aussi la lave n'est-elle ni fluide ni homogène, comme lorsqu'on la fond artificiellement. (Dans ce cas, elle donne un émail noir, formé par une réunion de petits cristaux mêlés à une pâte à grain plus fin et qui en réalité a échappé à la fusion.)

» Toutes ces considérations nous amènent donc à admettre qu'une très forte pression est nécessaire à la formation de la lave et qu'une forte tension de gaz est indispensable pour que la lave puisse être soulevée à la surface d'une montagne. Aussi paraît-il assez probable que, tant que de nouveaux phénomènes ne boucheront pas, dans le cône de l'Etna, la fente qui est restée ouverte, il n'y aura pas à craindre d'éruptions de lave. »

LE PHÉNOL DANS L'ÉCONOMIE ANIMALE;

PAR M. R. ENGEL,
Professeur à la Faculté des Sciences de Montpellier.

Le premier exemple d'une synthèse s'effectuant dans l'économie animale est dû à Wœhler [1]. Ce savant a montré que l'acide benzoïque introduit dans le tube digestif se transforme en acide hippurique dans son passage à travers l'organisme de l'homme et des animaux. Ce fait, aujourd'hui classique, est un phénomène de déshydratation. L'acide benzoïque s'unit au glycocolle avec élimination d'eau. Le produit de la combinaison, l'acide hippurique, existe normalement dans l'urine des ruminants

[1] BERZÉLIUS, *Lehrb. d. Chemie*, 1831, Bd. IV, p. 376.

et d'autres mammifères herbivores, et apparaît quelquefois en quantités notables dans l'urine de l'homme. De nombreux travaux ne tardèrent pas à montrer qu'on avait affaire à un phénomène général. Les dérivés de l'acide benzoïque et plusieurs autres acides aromatiques se comportent en effet dans l'économie comme l'acide benzoïque (1).

Les autres synthèses plus ou moins certaines qui s'opéreraient dans l'économie, d'après divers expérimentateurs, sont, en somme, toutes le résultat d'un phénomène de déshydratation. Je citerai la synthèse de l'urée par l'anhydride carbonique et l'ammoniaque, celle de la matière glucogène par la déshydratation du glucose, celle des graisses par la glycérine et les acides gras.

Toute une nouvelle classe de synthèses dans l'organisme a été découverte récemment par Baumann (2). Ce chimiste a montré que certains composés aromatiques se transforment dans l'économie en éthers acides de l'acide sulfurique. Plusieurs de ces éthers existent normalement dans l'urine des mammifères. Les substances qui jouissent de cette propriété curieuse de s'unir dans le corps des animaux à l'acide sulfurique sont le phénol, ou acide phénique, et un grand nombre de composés jouissant une ou plusieurs fois de la fonction phénol. L'éther formé est un composé analogue à l'acide sulfovinique, ou acide éthylsulfurique, que tout le monde connaît (3). Enfin, il n'est

---

(1) La démonstration a été faite pour les acides : nitrobenzoïque, par Bertagnini (*Ann. d. Chem. und Pharm.*, Bd. LXXXVIII, p. 100); chlorobenzoïque et anisique, par Schultzen et Grœbe (*Reichert's u. Du Bois Reymond's Arch.*, p. 167, ann. 1867); salicylique, par Bertagnini (*Ann. d. Chem. u. Pharm.*, Bd. LCVII, p. 248); oxybenzoïque et para-oxybenzoïque, par Baumann et Herter (*Zeits. für Phys. Chem.*, Bd. I, p. 244); toluique, par Kraut, Neubauer et Vogel (*Analyse de l'urine*); l'acide mésitylénique par Nencki (*Arch. exp. Path. und Ph.*, Bd. I, p. 420).

(2) *Pflüger's Archiv.*, XIII, p. 69, 291.

(3) Il ne faut pas confondre cet éther, qui est l'acide phénylsulfurique,

pas sans intérêt de remarquer que, ici encore, nous avons affaire à un phénomène de déshydratation, le phénol et l'acide sulfurique s'unissant avec l'élimination d'eau pour donner naissance à l'acide phénylsulfurique. Celui-ci passe dans l'urine à l'état de phénylsulfate de potassium ou de sodium.

Le phénomène découvert par Baumann, qui ne tardera pas à devenir classique, ne présente pas seulement un intérêt théorique; il élucide un grand nombre de points obscurs en Chimie physiologique et déjà fournit quelques données utiles au praticien.

1° Städeler (1), Lieben (2) et Landolt (3) avaient observé la présence du phénol parmi les produits de la distillation de l'urine de vache et avaient admis l'existence de ce corps à l'état de liberté dans l'économie. D'autre part, Buliginski (4) avait combattu ces assertions. Ces contradictions ont été expliquées par les résultats auxquels est arrivé Baumann. L'éther qui se forme dans l'économie par la combinaison du phénol avec l'acide sulfurique passe dans l'urine (comme je l'ai dit) à l'état de phénylsulfate de potassium. Or ce sel n'est pas décomposé lors-

---

avec l'acide phénolsulfureux, qui possède la même formule brute $C^6H^6SO^4$.

Les formules rationnelles suivantes rendent compte de la différence de composition de ces deux acides et de l'analogie du premier avec l'acide éthylsulfurique ou sulfovinique :

$$\underbrace{SO^4 \left\langle \begin{matrix} C^6H^5 \\ H \end{matrix} \right.}_{\text{Acide phénylsulfurique.}} \qquad \underbrace{SO^4 \left\langle \begin{matrix} C^2H^5 \\ H \end{matrix} \right.}_{\text{Acide éthylsulfurique.}} \qquad \underbrace{SO^3 \left\langle \begin{matrix} C^6H^4OH \\ H \end{matrix} \right.}_{\text{Acide phénolsulfureux.}}$$

Baumann a obtenu l'acide phénylsulfurique synthétiquement par l'action du bisulfate de potassium sur le phénate de potassium (*Ber. d. Chem. Ges.*, 9, 1795).

(1) *Ann. d. Chem. und Pharm.*, Bd. LXXVII, p. 17.

(2) *Ann. d. Chem. und Pharm.*, Suppl. Bd. XI, p. 240.

(3) *Ber. d. Chem. Ges.*, 1871, p. 772.

(4) *Med. Chem. Unters.* v. Hoppe-Seyler, H. II, p. 234.

qu'on distille l'urine. La décomposition n'a même pas lieu en présence de l'acide acétique; mais sous l'influence des acides forts, comme les acides chlorhydrique et sulfurique ([1]), l'éther se saponifie et le phénol mis en liberté passe à la distillation. On comprend donc facilement que, suivant les conditions dans lesquelles se plaçaient les expérimentateurs, ils obtenaient ou non du phénol parmi les produits de la distillation.

2° Ce sont les sulfates tout formés dans l'économie qui se combinent avec le phénol pour former le phénylsulfate alcalin qui passe dans l'urine. Après l'ingestion de phénol, on voit, en effet, la quantité des sulfates non combinés avec le phénol diminuer dans l'urine et même quelquefois disparaître complètement. On peut d'ailleurs démontrer directement ce fait en administrant à un chien du sulfate de soude et une grande quantité de phénol. Dans ce cas, presque tout le sulfate de soude administré passe dans les urines à l'état de phénylsulfate de sodium ([2]). Or ce sel n'est pas toxique. Le phénol, au contraire, que l'on emploie quelquefois à l'intérieur, plus souvent à l'extérieur, dans le traitement des plaies, est un poison qui a occasionné des accidents graves ([3]). On a préconisé comme contre-poison le sucrate de chaux, dont l'action est au moins douteuse. D'après Baumann, le véritable antidote du phénol est le sulfate de soude : c'est là une donnée intéressante qu'il serait utile de démontrer par un plus grand nombre d'expériences. L'action du sulfate de soude comme antidote du phénol n'est pas, en effet, fondée sur la formation d'un composé insoluble, qui exige que le poison se

---

([1]) Baumann, *Zeits. f. Phys. Chem.*, Bd. I, p. 70.

([2]) Baumann, *Ber. d. Deutsch. Chem. Ges.*, IX, p. 54.

([3]) Dans le traitement des plaies par le phénol, on observe souvent des urines brunes. (Hauxmann, *Thier-Chemie* de R. Maly.) Maly fait remarquer que cette coloration ne se produit qu'après l'émission au contact de l'air.

trouve encore dans les premières voies pour que le contre-poison puisse agir. Ici nous serions en présence d'un véritable antidote qui agirait sur le phénol, même après son absorption dans l'intestin.

3° On sait que dans l'urine on trouve souvent, en notables proportions, une substance qui en se décomposant donne naissance à une matière colorante bleue, l'indigotine. Cette substance, qui porte le nom d'*indican,* n'est pas, comme on le croyait d'après le travail de Schunk, un glucoside analogue à la matière indigogène de l'*Isatis tinctoria,* mais bien un composé analogue à l'acide phénylsulfurique. Il se dédouble en effet, sous l'influence de l'acide chlorhydrique, en acide sulfurique et en une matière colorante du groupe indigotique sans donner de glucose (Baumann, *loc. cit.*). Lorsqu'on administre à un chien de l'indol, qui jouit de la propriété de se transformer dans l'économie en indican et de passer à cet état dans les urines, on s'aperçoit que l'acide sulfurique combiné avec la matière organique augmente dans les urines. Il y est quelquefois en quantités qui dépassent de vingt-quatre fois la quantité normale. L'importance de la présence de plus ou moins grandes quantités d'indican dans l'urine donne à ce fait un grand intérêt.

4° La présence normale dans l'urine (surtout dans celle des herbivores) de principes pouvant donner des phénols par décomposition a provoqué de nombreuses recherches sur l'origine, dans l'économie, de ces composés aromatiques. Des résultats importants ont été obtenus.

5° Enfin, les variations des quantités de phénol éliminées à l'état de santé et à l'état de maladie peuvent dès à présent fournir au médecin quelques indications utiles. En général, l'augmentation du phénol marche de pair avec l'augmentation de l'indican. Il y a pourtant des exceptions qui ne sont pas suffisamment élucidées. Les faits acquis aujourd'hui sont les suivants :

Il y a diminution dans la quantité de phénol éliminée chaque fois que l'hématopoïèse se fait mal (anémies, cachexies).

Il y a, au contraire, augmentation dans les constipations prolongées, dans les cas d'iléus, dans la péritonite, après la ligature de l'intestin chez les chiens ([1]).

Enfin, l'ingestion de tyrosine détermine une augmentation de la quantité de phénol éliminée, sans qu'il y ait des changements en ce qui concerne l'indican ([2]).

D'une manière générale, l'élimination plus ou moins grande de phénol est l'indice d'une putréfaction plus ou moins avancée dans l'intestin.

Ces recherches, on le voit, sont des plus intéressantes au point de vue physiologique comme au point de vue pathologique. Je crois donc utile de résumer les principaux faits connus sur l'origine du phénol dans l'économie et de donner au médecin et au pharmacien les moyens de reconnaître le phénol dans une urine et de l'y doser.

1° *Origine.* — Avant que la présence du phénol dans l'urine à l'état de phénylsulfate de potassium eût été signalée par Baumann, Nencki avait montré que, dans la putréfaction à l'air libre des matières albuminoïdes, il se forme de l'indol, que cette formation d'indol a lieu très rapidement dans la digestion pancréatique des matières albuminoïdes, enfin que l'indol injecté dans les veines d'un animal passe dans les urines à l'état d'indican. L'origine de l'indican dans l'économie était donc connue.

Des recherches du même ordre ont fait voir que, dans la putréfaction des matières albuminoïdes, il se produit, à côté de l'indol, du phénol et d'autres composés analogues ([3]), que le phénol ne commence à paraître que vers le sixième jour dans les produits de la putréfaction, et

---

([1]) Brieger, *Zeits. f. Phys. Chem.*, Bd. XI, p. 142.
([2]) Baumann, *Ber. d. Deuts. Chem. Ges.*, X, p. 843.
([3]) Baumann, *Zeits. f. phys. Chem.*, Bd. I, p. 60.

que l'indol y diminue au fur et à mesure que la quantité de phénol augmente ([1]). D'autre part, il fut démontré directement que ces phénomènes de putréfaction ont lieu dans l'intestin ([2]). Lorsqu'on examine les produits volatils extraits par distillation des excréments préalablement acidulés par l'acide sulfurique, on y trouve, comme parmi les produits de la putréfaction à l'air libre des matières albuminoïdes, à côté de l'indol, du phénol et des homologues de ce corps ([3]). Enfin, la formation du phénol a lieu également dans la digestion pancréatique ([4]) des matières albuminoïdes. Elle est d'ailleurs plus rapide dans l'intestin que dans la putréfaction à l'air libre ([5]).

En résumé, *le phénol qu'on trouve normalement dans l'économie animale est un produit de la digestion pancréatique des matières albuminoïdes et de la putréfaction de ces matières dans l'intestin.*

Ces résultats nous montrent l'analogie qui existe, au point de vue physiologique, entre l'indol et le phénol ; ils nous expliquent les faits déjà signalés d'après lesquels on trouve en général, dans les urines, l'indican à côté du phénylsulfate de potassium ; enfin, ils rendent compte de la présence de quantités plus considérables de phénylsulfates alcalins dans l'urine dans les constipations prolongées, les cas d'iléus, etc.

Il est encore un autre mode de formation du phénol. On sait que l'un des produits constants de la putréfaction des corps albuminoïdes est la tyrosine, corps que l'on trouve dans la rate et le pancréas, et qui, dans certains cas de ramollissement du foie, apparaît en notables proportions dans l'urine. Celle-ci à l'état normal n'en ren-

---

([1]) Odermatt, *Inaugural Diss.* Bern., 1878.
([2]) Nencki, *Ber. d. deuts. Chem. Ges.*, t. VIII, p. 798.
([3]) Brieger, *Ber. d. deuts. Chem. Ges.*, p. 1027; 1877.
([4]) Baumann, *loc. cit.*
([5]) Brieger, *Zeits. f. phys. Chem.*, Bd. III, p. 134.

ferme que fort peu. Or, l'ingestion de tyrosine détermine une augmentation de phénylsulfate de potassium dans l'urine. Il est donc incontestable que le phénol prend aussi naissance par suite de la décomposition de la tyrosine.

Enfin, la benzine ingérée s'oxyde partiellement dans l'économie et donne du phénol ([1]). Cette oxydation n'a été réalisée, en dehors de l'économie, que dans ces derniers temps ([2]).

2° *Élimination.* — Une partie du phénol formé dans l'économie est éliminée par les fèces; une autre partie est absorbée dans l'intestin, se combine dans le torrent de la circulation avec les sulfates alcalins tout formés qui s'y trouvent, et est éliminée par les urines à l'état de phénylsulfate de potassium ou de sodium.

Lorsqu'on introduit dans l'organisme des quantités un peu fortes de phénol, celui-ci subit une oxydation partielle. Nous avons vu que la benzine se transforme dans l'économie en phénol; de même le phénol fixe partiellement de l'oxygène en donnant naissance à de l'hydroquinone et à de la pyrocatéchine qui passent dans les urines ([3]). Ces composés en solution alcaline deviennent bruns à l'air. C'est peut-être dans cette propriété qu'il

---

([1]) Schultzen et Naunyn, *Reichert's u. Du Bois Reymonds Arch.*, p. 406; 1870. — Le phénol ne diffère de la benzine que par de l'oxygène en plus. Les formules suivantes rendent compte des relations qui existent entre la benzine et le phénol :

$$\underbrace{C^6H^6}_{\text{Benzine.}} \qquad \underbrace{C^6H^5OH}_{\text{Phénol.}}$$

([2]) Hoppe-Seyler, *Zeits. f. phys. Chem.*, t. I, p. 396.

([3]) Baumann et Preusse, *Zeits. f. phys. Chem.*, Bd. III, p. 156.

L'hydroquinone et la pyrocatéchine sont deux isomères qui ne diffèrent du phénol que par un atome d'oxygène en plus, comme le font voir les formules suivantes :

$$\underbrace{C^6H^6}_{\text{Benzine.}} \qquad \underbrace{C^6H^5OH}_{\text{Phénol.}} \qquad \underbrace{C^6H^4(OH)^2}_{\text{Hydroquinone et pyrocatéchine.}}$$

faut rechercher l'explication des urines brunes observées souvent dans le traitement des plaies par le phénol.

Dans quelle partie de l'organisme a lieu la transformation du phénol en phénylsulfate alcalin? On sait que cette synthèse n'a pas lieu dans le rein, comme celle de l'acide hippurique; mais on ignore encore si un autre organe ne préside pas d'une façon spéciale à ce phénomène de déshydratation ([1]).

3° *Recherche.* — Pour rechercher le phénol dans une urine, on acidule celle-ci avec de l'acide sulfurique, de manière que le liquide renferme environ 5 pour 100 d'acide, et l'on soumet le tout à la distillation dans une cornue de verre munie d'un ballon que l'on refroidit avec soin. Sous l'influence de l'ébullition avec l'acide sulfurique, le phénylsulfate de potassium est décomposé, et le phénol mis en liberté passe à la distillation avec la vapeur d'eau. Dans le liquide distillé, on constate la présence du phénol à l'aide d'un des réactifs qui permettent de caractériser ce corps; par exemple, à l'aide du perchlorure de fer, qui se colore en bleu en présence de traces seulement de phénol ([2]). Un autre réactif beaucoup plus sensible est l'eau de brome, qui donne dans les solutions de phénol un précipité blanc, cristallin, de tribromophénol. La réaction est des plus sensibles ([3]).

4° *Dosage.* — Le dosage du phénol dans les urines s'effectue ainsi qu'il suit. On distille, comme précédemment, les urines de vingt-quatre heures, préalablement acidulées par l'acide sulfurique, en ayant soin de continuer la distillation jusqu'à ce que le liquide qui passe ne soit plus troublé par l'eau de brome. On précipite alors le liquide distillé par le brome en mettant un léger excès (teinte jaune du liquide), et l'on attend que les cristaux se soient

---

([1]) Christiani et Baumann, *Zeits. f. phys. Chem.*, B. II, p. 350.
([2]) Brieger, *Zeits. f. phys. Chem. Ges.*, B. II, p. 241.
([3]) Landolt, *Ber. d. deuts. Chem. Ges.*, p. 772; 1871.

bien réunis. On recueille ceux-ci sur un filtre taré, on les lave, on les dessèche et on les pèse. Le poids du phénol est égal au $\frac{28,4}{100}$ du poids du tribromophénol trouvé.

Dans l'urine du cheval on trouve constamment, à côté du phénylsulfate de potassium, du crésolsulfate ([1]) du même métal. Or, le crésol se produit constamment dans la putréfaction des matières albuminoïdes. Il est donc probable que l'éther sulfurique de ce phénol se trouve dans l'urine de l'homme. Mais, en traitant le liquide provenant de la distillation de l'urine par l'eau de brome, on n'obtient que du tribromophénol. Cela tient à ce que le crésol est décomposé par l'eau de brome; il se dégage de l'anhydride carbonique et il se forme du tribromophénol ([2]). Ce fait n'influe pas sur les conclusions qu'on est en droit de tirer du résultat des analyses.

Baumann a donné une autre méthode qui permet de savoir quelle est la quantité d'acide sulfurique combiné au phénol ou aux composés analogues au phénol qui se trouve dans l'urine. Cette méthode repose sur ce fait que les sulfates alcalins et l'acide sulfurique libre sont précipités, comme on sait, par le chlorure de baryum à l'état de sulfate de baryum, tandis que les éthers acides de l'acide sulfurique et les sels de ces éthers, tels que les sulfovinates, les phénylsulfates, etc., ne sont pas précipités par le chlorure de baryum. La précipitation n'a lieu qu'après la décomposition de ces éthers.

On opère donc de la manière suivante.

50^{cc} d'urine sont acidifiés par l'acide acétique (on sait que cet acide ne décompose pas le phénylsulfate de potassium), traités par du chlorure de baryum en excès et évaporés au bain-marie. On précipite ainsi les sulfates

---

([1]) Le crésol est l'homologue supérieur du phénol.

([2]) Salkowski, *Cent. d. med. Wissench.*, p. 878; 1876.

libres. Le précipité est jeté sur un filtre, lavé à l'acide chlorhydrique et à l'eau, desséché et pesé. On a ainsi le poids A des sulfates non combinés.

Le liquide filtré provenant de cette opération est réuni aux eaux de lavage et traité par $\frac{1}{8}$ environ de son volume d'acide chlorhydrique concentré. On chauffe le tout au bain-marie pendant une heure. Dans ces conditions, les phénylsulfates alcalins et les éthers analogues sont décomposés. Un nouveau précipité de sulfate de baryum se forme. On le recueille sur un filtre, on le lave d'abord à l'eau chaude, puis à l'alcool chaud pour enlever quelques produits résineux, et enfin de nouveau à l'eau. On le dessèche et on le pèse; on a ainsi le poids B des sulfates combinés.

Le rapport $\frac{A}{B}$ des sulfates libres aux sulfates combinés dans l'urine est très important à considérer.

Chez l'homme bien portant, le rapport $\frac{A}{B}$ est égal en moyenne à 9,6 (1).

Enfin, la quantité normale du phénol éliminé en vingt-quatre heures par un homme qui fait usage d'une alimentation mixte est en moyenne de $0^{gr},015$ (2).

RECHERCHES SUR LA PASSIVITÉ DU FER;

PAR M. L. VARENNE.

DEUXIÈME PARTIE.

Dans une Note que j'ai eu l'honneur de soumettre à l'Académie des Sciences le 10 novembre 1879, je pré-

(1) R. V. D. VELDEN, *Virchow's Archiv.*, p. 70; 1877.
(2) BRIEGER, *Zeits. f. phys. Chem.*, Bd. II, p. 243.

sentais quelques expériences relatives aux phénomènes qu'offrent dans leurs actions mutuelles le fer et l'acide azotique à différents degrés de concentration; j'avais été conduit par l'observation à admettre que la passivité du fer était due à la formation d'une gaîne gazeuse autour du métal.

La Note que je présente aujourd'hui à l'Académie est le résumé de nouvelles recherches ayant pour but de confirmer les résultats des premières expériences sur ce sujet et de déterminer les causes de la formation de cette gaîne gazeuse et les influence qui en maintiennent ensuite l'adhérence.

Je rappellerai d'abord que la passivité est un phénomène qui dépend jusqu'à un certain point de la constitution physique du fragment métallique soumis à l'expérience, c'est-à-dire que la concentration de l'acide capable de déterminer la passivité varie avec la condensation moléculaire du métal. En étudiant de plus près ces variations, j'ai obtenu les résultats suivants :

I. *La détermination de la passivité est toujours précédée d'une action chimique de durée variable.*

Lorsque l'immersion du métal a lieu dans de l'acide azotique répondant à la formule AzO^5,HO, il n'y a pas d'action nettement observable, mais cela ne tient qu'à son peu de durée. En immergeant en effet dans de l'acide azotique marquant 42° B. un morceau de fer ordinaire, on constate un dégagement tumultueux de gaz bioxyde d'azote : la surface du métal est obscurcie par les bulles de gaz; mais, au bout d'un intervalle de temps variant entre trois et vingt secondes, la surface du métal devient tout à coup brillante et le dégagement s'arrête. Ce phénomène ne saurait être mieux comparé qu'à celui de l'éclair qui se présente dans la coupellation de l'argent. La passivité est alors déterminée, car, si l'on porte, avec des précautions dont j'in-

diquerai plus loin la raison, le métal qui a subi cette action préalable dans de l'acide azotique notablement étendu, il n'y a plus aucune attaque. La même expérience peut être répétée avec de l'acide azotique marquant moins de 42° B., mais j'ai observé que l'on ne peut aller au-dessous d'une concentration caractérisée par 35° B.

Lorsque l'on atteint cette limite, on peut constater que les phénomènes se modifient de la façon suivante. Le dégagement de gaz se produit pendant quelque temps; il est bientôt suivi de la cessation brusque de toute action chimique, cette cessation étant caractérisée, comme précédemment, par l'éclairement subit de la surface métallique, mais ce dernier état n'est point stable; l'attaque recommence bientôt sur un point du métal, se propage sur toute sa surface, puis s'arrête de nouveau avec le même caractère, et ainsi de suite. On a en quelque sorte ici une passivité intermittente. L'explication de cette particularité ne peut être nettement établie qu'à la suite des expériences suivantes :

II. *La passivité peut être déterminée sur une tige de fer par l'immersion d'une fraction seulement de cette tige dans l'acide azotique concentré.*

Une tige de fer de plusieurs centimètres de long est plongée partiellement ($0^m,01$ par exemple) soit dans l'acide monohydraté, soit dans un acide moins concentré, mais marquant plus de 35° B. On la transporte ensuite avec précaution et sans l'agiter dans de l'acide étendu contenu dans une éprouvette à pied, en ayant soin d'immerger entièrement tout d'abord la partie qui avait été plongée dans l'acide concentré; on enfonce ensuite très lentement et d'une façon progressive la tige dans le liquide : il n'y a pas alors d'action chimique apparente. Il s'en produit une cependant sur les parties du métal au fur et à mesure de leur immersion, car on peut constater, par une observation atten-

tive, le dégagement de petites bulles gazeuses qui se fixent sur le métal, et ce dégagement n'a lieu que pendant un laps de temps presque inappréciable. La tige est passive, et cette propriété a pu lui être communiquée par l'immersion d'une fraction très petite de sa longueur totale dans un acide concentré. C'est ainsi qu'une tige de fer de $0^m,22$, qui avait été immergée seulement de $0^m,01$ dans l'acide concentré, a pu être plongée complètement dans de l'acide étendu sans entrer en dissolution dans celui-ci, qui agissait, au contraire, énergiquement sur elle avant que l'une de ses extrémités ait été mise en contact avec l'acide concentré. Cet état de passivité n'a qu'une stabilité très faible; il suffit, en général, d'imprimer à la tige un léger mouvement pour que l'attaque commence avec énergie. Cependant il y a des degrés divers dans cette stabilité; elle est d'autant moins grande 1° que l'acide dans lequel on pratique la deuxième immersion est plus étendu; 2° que la surface du métal est plus rugueuse; 3° que le diamètre de la tige est plus grand.

Il m'a semblé que ces phénomènes pouvaient être interprétés de la manière suivante.

Le métal étant immergé dans de l'acide azotique concentré, il y a d'abord action chimique (I).

D'autre part, il n'est pas admissible qu'il se forme à la surface du métal une couche d'un azotate ou d'un oxyde insoluble. J'ai déjà fait ressortir dans une précédente Note combien cette hypothèse était peu plausible *a priori;* mais elle est détruite d'une façon absolue par les expériences que j'ai citées en dernier lieu (II).

Si l'on admet, au contraire, comme j'avais été conduit à le faire par les premières recherches que j'ai eu l'honneur de soumettre à l'Académie, que la couche protectrice est une couche de gaz, ces phénomènes peuvent être faci-

lement expliqués. L'action chimique développe des bulles gazeuses; celles-ci se dissolvent d'abord plus ou moins facilement dans l'eau d'addition que contient l'acide qui détermine la passivité, mais, cette solubilité étant restreinte, les bulles qui se produisent ensuite viennent adhérer au métal en constituant une gaîne dont la cohésion, résultant d'actions capillaires d'un ordre particulier, peut être détruite par suite du mouvement imprimé au métal dans l'intérieur du liquide. Si l'acide est dans un état de concentration peu inférieur à la concentration limite, le phénomène, au lieu d'être continu, subira des intermittences en raison de la lenteur de dissolution des bulles de gaz par l'eau d'addition; on verra donc s'établir et disparaître successivement la passivité. Enfin, dans les expériences (II), la gaîne gazeuse se dispose d'abord sur la partie immergée dans l'acide concentré; mais, une fois formée sur le métal, elle y adhère, d'après ce qui précède, par suite d'actions capillaires et exerce ensuite une attraction sur les bulles gazeuses qui prennent primitivement naissance dans l'acide étendu lorsqu'on y transporte la tige métallique. L'enveloppe se constitue ainsi de proche en proche, et la passivité, déterminée d'abord sur une longueur de $0^m,01$, par exemple, peut ainsi, par influences successives, se propager sur la tige entière; dans ce cas, comme dans le précédent, les actions mécaniques même très faibles suffiront pour la détruire.

III. Il paraissait intéressant d'étudier comment varie l'adhérence de cette gaîne gazeuse avec les circonstances dans lesquelles est placé le métal. Le fer rendu passif perd cette propriété dans le vide, ainsi que je l'ai déjà annoncé dans la première partie de ce travail. Je me suis proposé encore d'examiner quelle durée peut avoir cette passivité lorsque le métal est immergé dans un acide azotique étendu.

α. *Fer rendu passif et placé à l'abri de l'agitation dans l'acide étendu à différents degrés de dilution* (immersion totale) :

Dilutions.	Cessation de la passivité au bout de
34° B.	11 jours.
32 B.	5 jours.
30 B.	32 heures.
28 B.	26 heures.
25 B.	24 heures.
20 B.	12 heures.

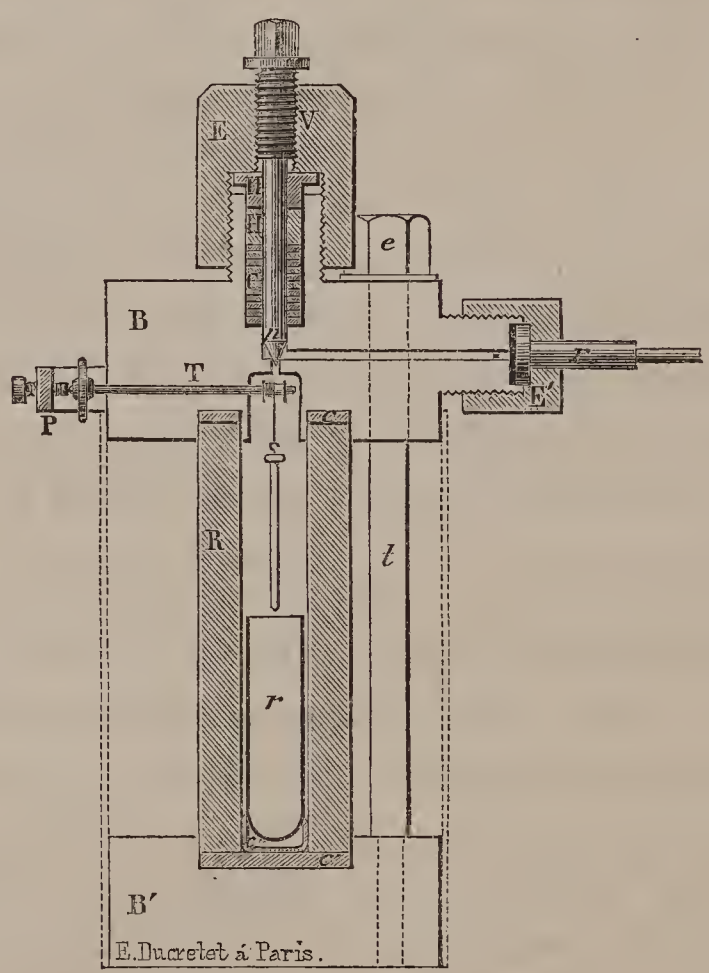
Si le métal n'est pas complètement immergé dans l'acide étendu, les résultats ne diffèrent pas sensiblement des précédents, à condition toutefois que l'on n'ait pas laissé émerger une partie qui aurait subi l'action de l'acide concentré, car, dans ce cas, la couche gazeuse protectrice qui se trouve à l'extérieur se disloque beaucoup plus rapidement que celle qui est à l'intérieur. Les petites quantités de liquide acide qui sont restées attachées à cette partie du métal déterminent une réaction qui se propage de proche en proche, et la dissolution s'effectue.

β. *Fer rendu passif et placé sous la cloche à vide dans de l'acide étendu à divers degrés de dilution* (immersion totale). La partie rendue passive étant exactement immergée dans l'acide étendu, on constate que la durée de la passivité est toujours fonction de la dilution de l'acide, mais que de plus elle est beaucoup moins grande, pour une même dilution, que dans le cas précédent. Dans ce cas, en effet, il y a à ajouter à l'action du liquide celle de la raréfaction gazeuse.

Dilution de l'acide.	Cessation de la passivité au bout de
34° B.	18 heures.
32 B.	16 heures.
30 B.	13 heures.
28 B.	10 heures.
25 B.	9 heures.
20 B.	7 heures.

IV. J'ai enfin cherché à produire en quelque sorte synthétiquement la passivité en soumettant le fer à un séjour prolongé dans une atmosphère de gaz bioxyde

Fig. 1.



d'azote, sous une pression de plusieurs atmosphères. L'opération s'effectue dans un appareil de forme particulière (*fig.* 1) que M. Ducretet a bien voulu faire exécuter sur mes indications. Après avoir soumis ce métal pen-

dant une journée à une pression de 25^{atm} dans le bioxyde d'azote, j'ai pu observer que, à condition que l'acide dans lequel se fait l'immersion ne soit pas d'une dilution inférieure à 32° B. et que la tige métallique ne reçoive, en pénétrant dans le liquide, aucun mouvement latéral ni aucune secousse, l'action de l'acide sur le métal ne commence qu'au bout d'un laps de temps très sensible. Des difficultés d'exécution, que M. Ducretet s'efforce en ce moment de surmonter, m'ont empêché de faire des déterminations comparatives : j'espère pouvoir en soumettre bientôt quelques-unes à l'Académie.

SUR LA CHALEUR DE FORMATION DE L'AMMONIAQUE;

PAR M. BERTHELOT.

1. La chaleur de formation de l'ammoniaque, celles de l'eau, de l'acide carbonique et de l'acide chlorhydrique constituent peut-être les quatre données les plus importantes de la Thermochimie. Les trois dernières ont été, depuis quarante ans, l'objet de mesures nombreuses et directes de la part des expérimentateurs les plus exercés; elles doivent être regardées comme connues, à 1 ou 2 centièmes près de leur valeur absolue. La chaleur de formation de l'ammoniaque est connue d'une manière moins satisfaisante : deux mesures seulement en ont été prises, par un procédé indirect et qui n'a pas été contrôlé.

2. C'est en faisant agir le chlore sur l'ammoniaque étendue et en se bornant à peser le chlore absorbé que MM. Favre et Silbermann, M. Thomsen ensuite, ont cherché à évaluer la chaleur de formation de l'ammoniaque. Ils ont supposé que la réaction s'opère sur la *totalité* du chlore, d'après la formule suivante, admise dans

les Traités élémentaires, mais dont aucun d'eux n'a vérifié la réalisation quantitative au sein du calorimètre :

$$4\,AzH^3 \text{ étendue} + 3\,Cl \text{ gaz} = Az \text{ gaz} + 3\,(AzH^3, HCl) \text{ étendu.}$$

MM. Favre et Silbermann ont trouvé ainsi des nombres qui, rapportés à 14^{gr} d'azote, fournissent :

$$Az + H^3 = AzH^3 \text{ gaz} \ldots\ldots\ldots \quad + 22,73$$
$$Az + H^3 + \text{eau} = AzH^3 \text{ dissoute.} \quad + 31,47$$

M. Thomsen, ayant répété la même expérience, en a conclu des nombres assez différents :

$$Az + H^3 = AzH^3 \text{ gaz} \ldots\ldots\ldots \quad + 26,71$$
$$Az + H^3 + \text{eau} = AzH^3 \text{ dissoute.} \quad + 35,15$$

L'écart est considérable et s'élève à 4^{Cal}, soit près de 20 pour 100. M. Thomsen a cherché à concilier cet écart en recalculant les nombres de Favre et Silbermann, d'après ses propres données sur la chaleur de formation de l'acide chlorhydrique et du chlorhydrate d'ammoniaque. Mais ce genre de corrections est très problématique (1), attendu que les nombres des auteurs précités forment un ensemble solidaire : la cause des divergences me paraît être toute différente.

3. En effet, j'ai été amené à mettre en doute l'exactitude de tous ces chiffres, il y a cinq ans, dans le cours de mes études sur la chaleur de formation des acides oxygénés des éléments halogènes (2). Ayant mesuré celle des

(1) Il serait au moins aussi vraisemblable de corriger les nombres de Favre et Silbermann d'après les considérations suivantes. Leurs données ont été presque toutes obtenues avec le calorimètre à mercure; or l'unité employée par eux dans cet instrument paraît avoir été trop forte d'un dixième environ, d'après l'erreur qu'ils ont commise sur les chaleurs de neutralisation des acides azotique, chlorhydrique, etc. Tous les nombres qui entrent dans le calcul de la chaleur de formation de l'ammoniaque devraient donc être réduits dans le même rapport, et par suite la chaleur même de formation de l'ammoniaque. Mais je n'insiste pas, si ce n'est pour montrer l'incertitude de semblables corrections.

(2) Ce Recueil, 5e série, t. V, p. 333, hypochlorites; t. X, p. 377, chlorates; t. XIII, p. 18 et 19, bromates et hypobromites; p. 20, iodates.

hypobromites, je pensai qu'elle pourrait servir à déterminer la chaleur de formation de l'urée, conformément au procédé d'analyse généralement suivi pour cette substance. Mais je voulus d'abord vérifier la réaction des hypobromites sur l'ammoniaque elle-même, et je trouvai ainsi des dégagements de chaleur extraordinaires et inconciliables avec ceux qu'on aurait pu calculer, d'après les nombres acceptés relativement à l'ammoniaque. Les expériences ont été faites à partir du brome liquide, pur et employé sous un poids déterminé; on le dissolvait dans une solution de soude étendue, on mesurait la chaleur dégagée; puis on ajoutait aussitôt de l'ammoniaque étendue, en excès notable, et l'on mesurait le second dégagement de chaleur. Le résultat total doit représenter la transformation du brome, de l'ammoniaque et de la soude en bromure de sodium, eau et azote :

$$3\,Br + AzH^3 \text{ étendue} + 3\,NaO \text{ étendue}$$
$$= 3\,NaBr \text{ dissous} + 3\,HO + Az.$$

Voici le résultat thermique observé par l'effet des deux opérations, exécutées l'une après l'autre :

3 Br agissant sur 3 NaO étendue.....	+ 18,0
AzH^3 étendue, agissant sur l'hypobromite.	+ 88,8
Somme.....	+106,8

Si l'on admet la réaction précédente, on prendra :

État initial.....	3 Br + 3 H + Az + 3 Na O étendue
État final.....	3 Na Br dissous + 3 HO + Az

Premier cycle.

3 (H + Br) + eau = 3 H Br étendu.	+ 88,5 (B)
3 H Br étendu + 3 Na O étendue = 3 Na Br étendu + 3 HO.....	+ 41,1 (B)
	+129,6

Second cycle.

$Az + H^3 + eau = AzH^3$ étendue.....	x
Réactions successives du brome sur la soude et de l'hypobromite sur l'ammoniaque..	$+ 106,8$

D'où l'on tire : $x = + 22,8$; au lieu de $+ 35,15$ ou $+ 31,5$.

La même expérience, répétée avec la potasse et avec la baryte, a donné des résultats pareils. J'ai d'ailleurs vérifié, en recueillant sur le mercure l'azote mis en liberté, que la réaction ne s'écarte guère de l'équation ci-dessus : en effet, le volume de l'azote dégagé s'élevait environ aux neuf dixièmes du chiffre théorique, un phénomène secondaire (1) ayant soustrait à la transformation fondamentale une portion du brome employé.

Quelle que soit l'hypothèse que l'on fasse d'ailleurs sur le dixième manquant, on ne saurait expliquer l'écart entre 35,15 et 22,8.

En d'autres termes, j'obtenais par ces expériences, qui sont très simples et faciles à exécuter dans le calorimètre, $12^{Cal},35$ *de plus* que n'en indiquent les nombres reçus : excès trop grand pour être explicable par aucune erreur d'expérience. Toutefois, la chaleur même de formation de l'ammoniaque ne résulte pas avec une exactitude suffisante de ces essais ; redoutant encore quelque méprise dans une question aussi grave et occupé d'autres travaux, j'en ajournai l'étude définitive.

C'est cette étude que j'ai reprise dans ces derniers temps et dont voici les résultats.

4. J'ai d'abord cherché si le chlore, en présence de l'ammoniaque étendue, la décompose réellement à froid, avec mise en liberté immédiate d'une dose d'azote équivalente au chlore employé. L'expérience est facile à exécuter ; car il suffit de faire passer un volume connu de chlore (déplacé dans un gazomètre par un écoulement

(1) Formation d'un peu de bromate?

d'acide sulfurique concentré) au travers de l'ammoniaque étendue, prise à la température ambiante et renfermée dans un petit ballon, de façon à recueillir les gaz dégagés. J'ai trouvé ainsi, dans deux essais faits, ainsi qu'il est nécessaire pour éviter le chlorure d'azote, en présence d'un excès d'ammoniaque :

Chlore....	140 cc	Azote....	20,5 cc	au lieu de	46,7 cc
Chlore....	243	Azote....	32	au lieu de	81

Ces chiffres varient d'ailleurs beaucoup avec les conditions des expériences, comme on devait s'y attendre; il serait facile de les réduire encore, peut-être même de les annuler, en prenant des précautions pour diminuer l'élévation de température développée au premier contact du chlore et de l'ammoniaque, diminution que je n'ai cherché à réaliser par aucun artifice spécial. Tels qu'ils sont, ces nombres se rapportent aux conditions mêmes des mesures calorimétriques, et ils suffisent pour établir le caractère incomplet de la réaction.

Les liqueurs qui ont ainsi subi l'action du chlore renferment de l'hypochlorite d'ammoniaque, composé signalé autrefois par Balard et par Soubeyran, qui l'avaient préparé, l'un avec l'acide hypochloreux, l'autre avec le chlorure de chaux. La présence de l'acide hypochloreux peut, en effet, y être manifestée. Peut-être y a-t-il aussi des bases chlorosubstituées, intermédiaires entre le chlorure d'azote et l'ammoniaque.

Les liqueurs précédentes sont dans un état instable : elles dégagent continuellement de l'azote. Il suffit de les transvaser, ou de les agiter avec une baguette, pour y déterminer un développement gazeux. Elles se prêtent fort bien à la reproduction des expériences élégantes de M. Gernez. Même après un jour ou deux de conservation, le dégagement lent de l'azote se poursuit.

J'ai cherché si je pourrais obtenir tout d'un coup l'azote

resté dissous, en ajoutant à la liqueur un excès d'acide chlorhydrique. Le liquide, qui avait fourni d'abord 32^{cc} d'azote, en a dégagé ainsi de nouveau $38^{cc},6$; soit en tout $70^{cc},6$, au lieu de 81. Ce dernier déficit résulte, soit de la dissolution d'un peu d'azote, en raison du grand volume de la liqueur finale; soit de quelque dose de chlore employée dans une réaction secondaire, telle que serait la formation d'un peu de chlorate ou de perchlorate.

Quoi qu'il en soit, les faits ci-dessus montrent les causes de l'erreur commise par les premiers expérimentateurs : l'action du chlore sur l'ammoniaque ne saurait, au moins dans les conditions qu'ils ont mises en œuvre, être employée pour mesurer la chaleur de formation de cette substance.

L'action des hypobromites semblerait préférable, d'après la mesure du volume de l'azote dégagé. Cependant cette réaction n'est pas encore tout à fait satisfaisante. Je suis parvenu au but par un procédé tout autre, d'une grande simplicité et qui me semble irréprochable, à cause de la netteté de la réaction : j'ai opéré la combustion directe du gaz ammoniac au moyen de l'oxygène libre.

5. *Combustion de l'ammoniaque.* — La combustion du gaz ammoniac dans l'oxygène libre s'opère avec la même facilité que celle de l'hydrogène. Elle peut être réalisée aisément dans la chambre à combustion de verre que j'ai décrite ailleurs [1] et qui nous a déjà servi, à M. Ogier et moi, à brûler l'oxyde de carbone pur, l'acétylène, le gaz oléfiant, la benzine, le cyanogène, les hydrogènes phosphoré, arsénié, silicé, à former le gaz chlorhydrique, etc., etc. Cette réaction, lorsqu'elle est bien conduite, produit uniquement de l'azote et de l'eau, conformément à l'équation

$$AzH^3 + O^3 = Az + 3HO.$$

---

[1] *Essa de Mécanique chimique*, t. I, p. 246.

L'eau se condense en majeure partie dans le tube à combustion, le surplus sur la potasse solide de deux tubes en U consécutifs. Ce surplus représente une très faible proportion de l'eau formée, proportion correspondante à la saturation normale par la vapeur d'eau des gaz qui se dégagent. On a tenu compte de son état gazeux dans les calculs.

Le poids de l'eau est fourni par la variation de poids de la chambre (remplie d'oxygène pur) et des tubes en U. On en déduit celui de l'ammoniaque brûlée : 27^{gr} d'eau étant fournis par 17^{gr} d'ammoniaque.

La combustion doit avoir lieu d'un seul coup et sans rallumage, opération qui exigerait l'ouverture de la chambre et entraînerait des pertes de vapeur d'eau.

En entreprenant la combustion de l'ammoniaque, je redoutais quelque complication, due à la production des composés oxygénés de l'azote. Cette complication ne s'est pas réalisée dans les conditions ou j'ai opéré, du moins suivant des proportions appréciables. Si l'eau condensée manifeste quelque indice de la présence de ces composés, la dose n'en surpasse pas quelques dix-millièmes, c'est-à-dire qu'elle est négligeable. La combustion de l'ammoniaque est d'ailleurs totale; car on n'en retrouve pas une dose sensible dans l'eau condensée, et un tube à ponce sulfurique, placé comme témoin à la suite des tubes en U à potasse solide, n'a jamais augmenté de poids dans mes expériences.

Ces renseignements fournis, voici les résultats observés vers 12° :

Poids d'eau obtenu.	Chaleur dégagée rapportée à $17^{gr} = AzH^3$.
^{gr} 0,880	+ 91,1
0,819	+ 90,7
1,004	+ 91,7
1,110	+ 91,4
1,006	+ 91,4
Moyenne	+ 91,3

Il est facile de tirer de là la chaleur de formation de l'ammoniaque, sans s'appuyer sur une autre donnée que sur la chaleur de formation de l'eau. Celle-ci étant admise, d'après les données suivantes,

$$H + O = HO \text{ liquide, dégage } + 34,5,$$

on en déduit

$$Az + H^3 = AzH^3 \text{ gaz, dégage } + 103,50 - 91,3 = + 12,2.$$

J'ai trouvé d'ailleurs (ce Recueil, 5e série, t. IV, p. 526) que la dissolution du gaz ammoniac dans une grande quantité d'eau dégage + 8,82. Donc

$$Az + H^3 + \text{eau} = AzH^3 \text{ étendue, dégage } + 21^{Cal},0.$$

La valeur obtenue avec l'hypobromite (+ 22,8) s'écarte peu de celle-là; mais elle est nécessairement moins exacte, à cause de la complication des réactions. J'adopterai donc les nombres + 21,0 et + 12,2 pour la formation de l'ammoniaque dissoute et gazeuse. Entre le nombre + 12,2 et la valeur + 26,7 adoptée précédemment, l'écart s'élève à + 14,5 : c'est la plus forte erreur expérimentale qui ait été commise jusqu'ici en Thermochimie. J'en ai montré l'origine et j'aurai occasion de revenir sur ses conséquences.

Quelques mois après la première publication des résultats de ce Mémoire, M. Thomsen en a répété les expériences et il a obtenu pour la chaleur de combustion de l'ammoniaque + 90,65; valeur qui s'accorde avec 91,3 dans les limites d'erreur de ce genre d'expériences. C'est là une confirmation précieuse de mes expériences : la chaleur de formation de l'ammoniaque paraît donc définitivement fixée à 12,2 ou à un chiffre très voisin.

SUR LA CHALEUR DE FORMATION DES OXYDES DE L'AZOTE;

PAR M. BERTHELOT.

1. La série des cinq oxydes de l'azote, formés en proportions multiples, suivant des rapports simples de poids et de volume, est l'une des plus importantes de la Chimie. La connaissance des chaleurs de formation de ces oxydes offre d'autant plus d'intérêt que les deux premiers sont formés avec absorption de chaleur depuis leurs éléments, les trois suivants au contraire avec dégagement de chaleur depuis le bioxyde d'azote, qui joue le rôle d'un radical composé véritable. Les chaleurs de formation de tous ces corps sont d'ailleurs indispensables pour l'étude théorique des matières explosives, qu'ils concourent à engendrer pour la plupart. Malheureusement la détermination exacte de ces quantités offre de très grandes difficultés, comme il arrive pour les combinaisons qui ne peuvent être formées par synthèse immédiate. J'ai proposé, il y a quelques années, la première méthode connue par laquelle on ait pu en obtenir une évaluation : elle était fondée sur la décomposition de l'azotite d'ammoniaque; mais elle reposait sur la chaleur de formation de l'ammoniaque par les éléments, donnée que j'avais supposée connue exactement, d'après les déterminations antérieures de M. Favre et de M. Thomsen. J'ai reconnu depuis [1] que cette donnée est fort éloignée de la vérité, ayant été déduite de la réaction du chlore sur l'ammoniaque, laquelle se passe autrement qu'on ne l'enseigne. J'ai trouvé que la chaleur de formation de l'ammoniaque :

$$Az + H^3 = AzH^3 \text{ gaz},$$

[1] *Voir* le Mémoire précédent, p. 248.

est égale à + 12,2, au lieu de + 26,7 admis par M. Thomsen. Le nouveau nombre est déduit de la chaleur de combustion du gaz ammoniac, soit + 91,3; il vient d'être confirmé par M. Thomsen, qui a obtenu + 90,65, nombre concordant dans les limites d'erreur.

2. Toutes les valeurs, dans le calcul desquelles intervient la formation de l'ammoniaque, doivent donc être corrigées de la différence entre 26,7 et 12,2, soit + 14,5.

3. Mais, avant de faire subir à la chaleur de formation des oxydes de l'azote une telle correction, il m'a paru nécessaire de la mesurer par quelque méthode plus directe et plus sûre, que celle qui procède de la décomposition de l'azotite d'ammoniaque.

Cette décomposition, employée comme une sorte de ressource désespérée dans un problème réputé presque inabordable [1] ne saurait fournir que des valeurs approchées et peu certaines en principe : attendu qu'elle est provoquée par l'introduction d'une source de chaleur étrangère, qu'il faut évaluer à part, et aussi parce que la décomposition subite d'une matière explosive solide ne se produit jamais suivant un mode unique et avec une régularité absolue. La chaleur de formation du bioxyde d'azote ainsi calculée repose d'ailleurs sur neuf données expérimentales au moins, savoir : 1° la formation de l'eau; 2° la combustion du gaz ammoniac; 3° la dissolution de ce gaz; 4° et 5° la formation de l'acide azoteux dissous, à partir du bioxyde d'azote; laquelle repose sur deux autres données, dans mes expériences; sur quatre ou cinq, dans celles de M. Thomsen; 6° la neutralisation de l'acide azoteux par l'ammoniaque; 7° la dissolution de l'azotite d'ammoniaque; 8° l'introduction d'une source de chaleur étrangère; 9° enfin la décomposition de l'azotite même : toutes données susceptibles d'erreurs plus ou moins notables.

---

[1] Ce Recueil, 5e série, t. V, p. 17 à 27 et t. VI, p. 159.

4. C'est pourquoi j'ai cherché et j'ai réalisé une méthode plus rigoureuse, dans laquelle la chaleur de formation du bioxyde d'azote se déduit de la différence de deux données expérimentales seulement : données susceptibles d'être obtenues par des déterminations calorimétriques promptes et exactes. Cette méthode est applicable à l'étude des chaleurs de combustion de tous les gaz et vapeurs, suffisamment volatils pour être brûlés par détonation dans un eudiomètre. Je publierai prochainement les résultats ainsi obtenus dans la combustion de tous les gaz hydrocarbonés qui n'avaient pas encore été étudiés. Aujourd'hui (5 avril 1880), je parlerai seulement du bioxyde d'azote et du protoxyde d'azote, dont l'étude m'occupe depuis plusieurs mois, la construction de l'appareil ayant été entreprise dans les premiers jours de décembre 1879.

5. Mon appareil consiste dans une petite *bombe* ou *détonateur calorimétrique,* en tôle d'acier, platinée ou mieux dorée à l'intérieur, d'une capacité voisine de 200^{cc}, plongé dans le calorimètre. J'en donnerai sous peu le dessin dans ce Recueil. On introduit dans cet appareil, par des manœuvres convenables et sous une pression voisine de 2^{atm}, les mélanges de gaz combustibles et de gaz comburants, faits à l'avance suivant des proportions connues. Ces proportions sont précisément celles d'une combustion complète, dans le cas du protoxyde d'azote et du bioxyde d'azote : ce qui a pour but d'éviter toute complication due aux actions secondaires. Un calcul facile à exécuter montre que la pression théorique, développée au moment de l'explosion, sans la dissociation, monterait avec les gaz hydrocarbonés mélangés d'oxygène jusqu'à 100^{atm}. En fait, elle paraît approcher de la moitié de ce chiffre, avec certains gaz. J'ai vérifié par des mesures eudiométriques que les combustions se font bien et suivant les rapports théoriques, dans ces conditions. Elles sont d'ailleurs instantanées, et la mesure calorimétrique ne dure que quelques

minutes, circonstance très favorable à leur précision. La quantité du gaz brûlé peut être évaluée : soit en volumes, soit en poids — ce qui est plus exact — en faisant passer les gaz brûlés, à l'aide d'aspirateurs, à travers des tubes contenant de la potasse.

6. Le bioxyde d'azote était préparé au moyen du sulfate de fer et de l'acide azotique, afin d'éviter les quantités sensibles de protoxyde d'azote que fournit la réaction du cuivre sur l'acide azotique.

On sait que l'on ne peut enflammer les mélanges du bioxyde d'azote avec l'hydrogène ou l'oxyde de carbone. L'éthylène, le sulfure de carbone et, d'après ce que j'ai reconnu, le cyanogène brûlent, au contraire, avec une vive lumière dans une atmosphère de bioxyde d'azote.

Mais la combustion faite dans ces conditions produit toujours de la vapeur nitreuse en abondance et d'autres gaz de décomposition : ce qui rend les mesures calorimétriques impraticables.

On réussit, au contraire, fort bien en faisant détoner le cyanogène (ou l'éthylène) mêlé de bioxyde d'azote, dans les proportions théoriques. Les gaz combustibles ont été brûlés, d'autre part, par l'oxygène pur.

Il suffit de retrancher la chaleur de combustion du cyanogène (ou celle de l'éthylène) par le bioxyde d'azote, de la chaleur de combustion du même gaz par l'oxygène libre, pour avoir la chaleur de formation du bioxyde d'azote au moyen de ses éléments. Cette quantité se déduit ainsi seulement de deux données expérimentales, faciles à obtenir dans des conditions tout à fait comparables.

I. *Combustion du cyanogène par l'oxygène libre.*

C^2Az (26^{gr}) $+ O^4 = C^2O^4 + Az$, a dégagé . . $+ 131,0$ et $+ 130,7$

en moyenne $+ 130,9$ par détonation. On tire chaleur absorbée dans l'union du carbone (diamant) et de l'azote

$$C^2 \text{ (diamant)} + Az = C^2Az, \text{ absorbe : } - 36,9.$$

Dans les expériences faites en brûlant un jet de cyanogène dans l'oxygène, que j'ai publiées l'an dernier (ce Recueil, t. XVIII, p. 345), j'avais obtenu : + 131,6 [1] pour la chaleur de combustion et — 37,6 pour la chaleur de formation.

Les nombres obtenus, soit à pression constante, soit à volume constant, peuvent donc être regardés comme identiques : ce qui doit être, la combustion du cyanogène par l'oxygène libre ne donnant lieu à aucun changement de volume. Cette remarque s'applique également à la combustion du cyanogène par le bioxyde d'azote.

II. *Combustion du cyanogène par le bioxyde d'azote.*

$$C^2Az + 2AzO^2 = C^2O^4 + 3Az$$

a dégagé : + 175,3; + 172,9; + 175,0; + 174,4; + 175,3, en moyenne + 174,6 par détonation.

La différence entre ce nombre et + 130,9, chiffre obtenu avec l'oxygène dans les mêmes conditions, soit 43,7, représente la chaleur dégagée par la décomposition de $2AzO^2$ en éléments. D'après ce couple de données, $Az + O^2 = AzO^2$ absorbe : — 21,8.

Observons que la formation de l'acide carbonique dans la combustion du cyanogène par le bioxyde d'azote fournit un nombre presque double (+ 174,6) de cette formation par les éléments libres (+ 94). On voit combien les notions appliquées autrefois au calcul de la chaleur animale étaient inexactes.

III. *Combustion de l'éthylène par l'oxygène libre et par le bioxyde d'azote.* — J'ai opéré également la combustion de l'éthylène par détonation, au moyen de l'oxygène d'une part, du bioxyde d'azote d'autre part. Les expériences sont

---

[1] Le nombre donné à la page 347 est 132,3; mais il avait été accru de 0,7 à cause de la chaleur supposée absorbée dans la formation d'un peu de gaz hypoazotique (p. 346), correction que mes nouvelles données rendent insensible.

analogues à celle du cyanogène. Sans entrer dans les détails, je me borne ici à dire que la différence entre les nombres observés donne, pour $Az + O^2 = AzO^2$..., $-21,4$.

La moyenne des nombres obtenus, l'un avec le cyanogène, l'autre avec l'éthylène, est $-21,6$, valeur que j'adopterai désormais.

7. J'ai mesuré la chaleur de formation du protoxyde d'azote, en brûlant l'oxyde de carbone par ce gaz et par l'oxygène libre.

IV. *Combustion de l'oxyde de carbone par l'oxygène*

$$CO\,(14^{gr}) + O = CO^2, \text{ a dégagé : } + 33,7 \text{ et } + 34,4.$$

La moyenne $+ 34,0$ se rapporte à la détonation à volume constant. On passe de là à la chaleur de combustion à pression constante (1) en ajoutant $+ 0,14$, en raison de la condensation qui réduit 1 volume et demi du mélange explosif à 1 volume; on obtient ainsi $+ 34,14$.

Ce chiffre s'accorde presque exactement avec celui que j'ai obtenu antérieurement par la combustion d'un jet d'oxyde de carbone dans l'oxygène : soit $+ 34,09$ (2); et par voie humide (3) avec l'acide formique : $+ 34,25$. On peut juger par là de la concordance des méthodes.

V. *Combustion de l'oxyde de carbone par le protoxyde d'azote.*

$$CO + AzO = CO^2 + Az, \text{ a dégagé : } + 44,0\,;\ + 45,1\,;\ + 44,1\,;$$

en moyenne $+ 44,4$ par détonation à volume constant.

Ce nombre est le même à pression constante.

Il résulte de ces chiffres que la formation du protoxyde d'azote, à pression constante :

$$Az + O = AzO, \text{ absorbe...} \quad + 34,1 - 44,4 = -10,3$$

---

(1) *Essai de Mécanique chimique*, t. I, p. 115.

(2) *Annales de Chimie et de Physique*, 5e série, t. XIII, p. 13.

(3) Même Recueil, t. V, p. 316.

Favre et Silbermann avaient trouvé — 8,7; M. Thomsen — 9,2 par la combustion ordinaire. Mais les résultats de cette dernière méthode sont moins certains que ceux de la détonation d'un mélange fait en proportions définies, surtout lorsqu'il s'agit d'un comburant formé avec absorption de chaleur et dont on emploie un excès, susceptible d'intervenir pour son propre compte dans les combustions faites au sein d'une atmosphère de protoxyde d'azote.

Les expériences par détonation, faites suivant les proportions théoriques, ne sont pas sujettes à cette objection. Je regarde donc la valeur — 10,3 comme préférable. Observons encore que les quantités de chaleur absorbées dans la formation du protoxyde et du bioxyde d'azote, soit — 10,3 et — 21,6, sont très sensiblement doubles l'une de l'autre.

8. D'après ces deux chiffres et ceux de mes expériences antérieures sur la transformation directe du bioxyde d'azote en acides azoteux, hypoazotique et azotique (1) on obtient les tableaux suivants, qui doivent être fort rapprochés de la vérité (2) :

---

(1) Ce Recueil, 5e série, t. VI, p. 161 à 172 et p. 145 à 159.

(2) M. Thomsen a repris de son côté la mesure des chaleurs de formation des oxydes de l'azote, après avoir constaté son erreur relative à l'ammoniaque. Il a eu recours à la décomposition de l'azotite d'ammoniaque, en perfectionnant le procédé. Les Tableaux numériques qu'il a publiés, à quelques jours d'intervalle des miens et d'une manière indépendante, concordent très exactement avec ceux que j'ai donnés simultanément : concordance plus grande cependant en apparence qu'en réalité, car elle résulte de certaines compensations fortuites dans le calcul de données fondamentales un peu différentes. L'écart réel serait de + 1,5 environ. Mais le principe même de sa méthode comporte des erreurs bien plus considérables que celui de la mienne (*voir* p. 256).

I. — *Formation thermique des oxydes de l'azote* [1].

Protoxyde d'azote : $Az + O = AzO$ gaz	$-10,3$			
Bioxyde d'azote : $Az + O^2 = AzO^2$ gaz	$-21,6$			
Acide azoteux : $Az + O^3 = AzO^3$ gaz	$-11,1$;	diss. $-4,2$		
Acide hypoazotique : $Az + O^4 = AzO^4$ gaz	$-2,6$;	liq. $+1,7$		
Acide azotique : $Az + O^5 = AzO^5$ gaz	$-0,6$;	liq. $+1,8$;	sol. $+5,9$;	diss. $+14,3$
Acide hydraté : $Az + O^5 + HO$ liq. $= AzO^6H$ gaz	$-0,1$;	liq. $+7,1$;	sol. $+7,7$;	diss. $+14,3$
Acide hydraté : $Az + O^6 + H = AzO^6H$ gaz	$+34,4$;	liq. $+41,6$;	sol. $+42,2$;	diss. $+48,8$
Ammoniaque : $Az + H^3 = AzH^3$ gaz	$+12,2$;	diss. $+21,0$		
Oxyammoniaque : $Az + H^3 + O^2 = AzH^3O^2$ diss.	$+19,0$			
Cyanogène : C^2 (diam.) $+ Az = C^2Az$ gaz	$-37,3$			

[1] Tout entier d'après mes mesures personnelles.

II. — *Azotates.*

Azotate de potasse : $Az + O^6 + K$	+ 118,7
» de soude : $Az + O^6 + Na$	+ 110,6
» d'ammoniaque (1) : $Az^2 + O^6 + H^4$	+ 87,9
» de strontiane : $Az + O^6 + Sr$	+ 109,8
» de chaux : $Az + O^6 + Ca$	+ 101,2
» de plomb : $Az + O^6 + Pb$	+ 52,8
» d'argent : $Az + O^6 + Ag$	+ 28,7
Éther azotique : $C^4 + H^5 + Az + O^6$	+ 52,4
Nitroglycérine : $C^6 + H^5 + Az^3 + O^{18}$	+ 96,4
Nitrobenzine : $C^{12} + H^5 + Az + O^4$	+ 4,2
Binitrobenzine : $C^{12} + H^4 + Az^2 + O^8$	+ 12,7

III. — *Sels ammoniacaux.*

Chlorhydrate : $Cl + H^4 + Az$	+ 76,7
Bromhydrate : Br (gaz) $+ H^4 + Az$	+ 71,2
Iodhydrate : I (gaz) $+ H^4 + Az$	+ 56,0
Sulfhydrate : S^2 (gaz) $+ H^4 + Az$	+ 42,4
Azotite : $Az^2 + H^4 + O^4$ (2)	+ 64,8
Azotate : $Az^2 + H^4 + O^6$	+ 87,9
Chlorhydrate d'oxyammoniaque : $Cl + H^4 + Az + O^2$	+ 70,8
Oxalate : C^4 (diam.) $+ H^8 + Az^2 + O^8$	+ 272,4
Oxamide : C^4 (diam.) $+ H^4 + Az^2 + O^4$	+ 140,0

IV. — *Oxydations effectuées par l'acide azotique* (3).

Soit Q la quantité de chaleur dégagée par une oxydation, celle d'un métal par exemple, produite au moyen de

---

(1) MM. Sarrau et Vieille, dans des expériences inédites sur la détonation du coton-poudre, pur ou mêlé d'azotate d'ammoniaque, ont trouvé pour la chaleur de formation de ce dernier sel : + 89,0 au lieu de 87,9 ; ce qui fournit une confirmation indirecte.

(2) La chaleur dégagée par la décomposition de l'azotite d'ammoniaque

$$Az\,O^4\,Az\,H^4 = Az^2 + 2\,H^1\,O^2 \text{ liq.} : + 138 - 64,8 = + 73,2.$$

J'avais trouvé d'abord des chiffres compris entre 76 et 80. M. Thomsen a donné récemment 71,7. Mais toutes ces valeurs, comme je l'ai dit (*voir* p. 256), n'offrent pas les garanties d'une grande exactitude.

(3) Ce tableau doit être substitué à celui qui est donné au t. I, p. 34 de mon *Essai de Mécanique chimique.*

l'oxygène libre, $O = 8^{gr}$. En effectuant la même oxydation par l'acide azotique, on aura :

Les produits étant.	Avec AzO^6H pur.	Avec $AzO^6H + 4HO$ (acide ordinaire).	Avec AzO^6H étendu.
AzO^4 gaz $+ O$ cédé.	$Q - 9,7$	$Q - 16,1$	$Q - 16,9$
AzO^3 gaz $+ O^2$ cédé.	$(Q - 9,1) \times 2$	$(Q - 12,3) \times 2$	$(Q - 12,7) \times 2$
AzO^3 diss. $+ O^2$ cédé.	»	»	$(Q - 9,3) \times 2$
AzO^2 gaz $+ O^3$ cédé.	$(Q - 9,6) \times 3$	$(Q - 11,7) \times 3$	$(Q - 12,0) \times 3$
AzO gaz $+ O^4$ cédé.	$(Q - 4,3) \times 4$	$(Q - 5,9) \times 4$	$(Q - 6,1) \times 4$
$Az + O^5$ cédé.	$(Q - 1,4) \times 5$	$(Q - 2,6) \times 5$	$(Q - 2,8) \times 5$
$AzH^3O^2 + O^6$ cédé.	2 HO excédants concourent à cette réaction	$(Q - 16,3) \times 6$	$(Q - 16,4) \times 6$
$AzH^3 + O^8$ cédé.		$(Q - 12,0) \times 8$	$(Q - 12,1) \times 8$
$AzO^6H, AzH^3 + O^8$..	$2 AzO^6H + 2HO$ concourent à cette réaction	$(Q - 10,4) \times 8$	$(Q - 10,5) \times 8$

V. — *Transformations explosives de l'azotate d'ammoniaque.*

On déduit du chiffre 87,9 la chaleur dégagée par les cinq tranformations explosives, possibles et réalisables, de l'azotate d'ammoniaque :

$$AzO^6AzH^4 = Az^2O^2 + 2H^2O^2 \text{ liq. dégage} \ldots\ldots\ldots\ldots + 29,5^{Cal}$$
$$\text{»} \quad = Az^2 + O^2 + 2H^2O^2 \text{ liq. dégage} \ldots\ldots\ldots + 50,1$$
$$\text{»} \quad = \tfrac{3}{2} Az + \tfrac{1}{2} AzO^4 + 2H^2O^2 \text{ liq. dégage} \ldots\ldots + 48,8$$
$$\text{»} \quad = Az + AzO^2 + 2H^2O^2 \text{ liq. dégage} \ldots\ldots\ldots + 28,5$$
$$\text{»} \quad = \tfrac{2}{5} AzO^6H + \tfrac{8}{5} Az + \tfrac{18}{5} HO \ldots\ldots\ldots\ldots + 53$$

Le sel fondu, l'eau gazeuse, tous ces nombres devraient être diminués de 15^{Cal} environ, en admettant que $2H^2O^2$ vaporisée absorbe -20^{Cal} et que la fusion de AzO^6Am absorbe le même chiffre que AzO^6K ou AzO^6Na (1).

La dissociation simple, qui se produit simultanément

(1) *Essai de Mécanique chimique,* t. I, p. 423.

dans la préparation du protoxyde d'azote, sur une portion du sel,

AzO^6AzH^4 solide $= AzO^6H$ gaz $+ AzH^3$ gaz, absorbe. . — 35,5

On insiste sur l'ensemble de ces chiffres, parce qu'il représente le type des décompositions multiples d'une matière explosive (voir *Essai de Mécan. chim.*, t. II, p. 47).

STABILITÉ CHIMIQUE DE LA MATIÈRE EN VIBRATION SONORE;

PAR M. BERTHELOT.

Une multitude de transformations chimiques sont attribuées aujourd'hui à l'énergie de la matière éthérée, animée de ces mouvements vibratoires et autres qui produisent les phénomènes calorifiques, lumineux, électriques. Cette énergie, communiquée à la matière pondérable, y provoque des décompositions et des combinaisons. En est-il de même des vibrations ordinaires de la matière pondérable, je veux parler des vibrations sonores, qui se transmettent en vertu des lois de l'Acoustique ? La question est fort intéressante et touche spécialement l'étude des matières explosives, dont je m'occupe depuis dix ans.

D'ingénieuses expériences ont été publiées à cet égard par MM. Noble et Abel, ainsi que par MM. Champion et Pellet, et beaucoup de savants admettent que les corps explosifs peuvent détoner sous l'influence de certaines notes musicales, qui les feraient vibrer à l'unisson. Quelque séduisante que soit cette théorie, les résultats obtenus jusqu'ici ne l'établissent cependant pas sans contestation. Les explosions par influence de la dynamite et du coton-poudre s'expliquent plus simplement par l'effet direct du choc propagé par les gaz à de courtes distances, au delà desquelles elles ne se propagent point.

Quant à l'iodure d'azote, sujet des principales observations relatives aux explosions par résonance, c'est une poudre tellement sensible au frottement, qu'il est permis de se demander si sa détonation n'a pas lieu par les chocs et frictions des supports, siège véritable de la résonance à l'unisson.

Il m'a paru utile d'exécuter de nouvelles études, faites sur des gaz et sur des liquides, substances plus convenables qu'une poudre pour la propagation d'un mouvement vibratoire proprement dit. J'ai choisi, d'ailleurs, des substances décomposables avec dégagement de chaleur, afin de réduire le rôle du mouvement vibratoire à provoquer la réaction, sans l'obliger à en effectuer le travail total en vertu de son énergie propre. Enfin j'ai opéré sur des corps instables, et même à l'état d'une décomposition continue, qu'il s'agissait seulement d'accélérer : ce sont là, je crois, les conditions les plus favorables. Toute la question était de faire résonner la substance en transformation chimique. J'y suis parvenu par deux procédés, qui répondent à des vibrations de rapidités fort inégales, savoir :

1° Au moyen d'un gros diapason horizontal, mû par un interrupteur électrique, et dont une des branches était chargée avec un flacon de 250^{cc} renfermant le gaz ou le liquide, l'autre branche avec une masse équivalente. La vibration effective du flacon a été vérifiée, ainsi que celle du liquide, manifestée d'ailleurs par les apparences optiques ordinaires. Ce procédé a fourni 100 vibrations simples par seconde environ.

2° Au moyen d'un gros tube de verre horizontal, scellé aux deux bouts, jaugeant près de 400^{cc}, long de $0^{m},60$ et large de $0^{m},03$, par exemple, enfin mis en vibration longitudinale par la friction d'une roue horizontale pourvue d'un feutre mouillé. Cet appareil très simple, que M. Kœnig a eu l'obligeance de disposer, exécutait, dans mes essais sur

l'ozone, 7200 vibrations simples par seconde, d'après les comparaisons faites par ce savant constructeur.

L'acuité de cette note est presque intolérable.

Voici les résultats observés sur l'ozone, l'hydrogène arsénié, l'acide sulfurique en présence de l'éthylène, l'eau oxygénée, l'acide persulfurique :

Ozone. — L'oxygène employé renfermait des proportions d'ozone telles que 58^{mgr} par litre : richesse facile à assurer avec mes appareils. Avec le diapason (100 vibrations), l'état vibratoire ayant été maintenu pendant une heure et demie, le titre du gaz en ozone est demeuré constant, tant avec l'ozone sec qu'avec l'ozone mis en présence de 10^{cc} d'eau. Celle-ci n'a ni abaissé le titre de l'ozone, ni fourni de l'eau oxygénée (1).

Avec le tube et la roue (7200 vibrations), l'état vibratoire étant maintenu pendant une demi-heure, le titre du gaz sec n'a pas varié. Pour préciser, je dirai que, l'absorption de l'ozone étant effectuée après coup par de l'acide arsénieux titré, la diminution du titre a été trouvée équivalente à 171 divisions de permanganate; tandis que cette diminution était précisément de 171, sur un volume égal du même gaz, analysé avant l'expérience.

L'ozone est un gaz transformable en oxygène ordinaire avec dégagement de chaleur ($-14^{Cal},8$ pour $Oz = 24^{gr}$); il s'est transformé spontanément, d'une manière lente et continue, de façon à passer de 53^{mgr} à 29^{mgr} en vingt-quatre heures, lorsqu'on l'a abandonné à lui-même dans les conditions ci-dessus. Cependant on voit que sa transformation n'a pas été accélérée par un mouvement qui le faisait vibrer 7200 fois par seconde pendant une demi-heure. Sa décomposition spontanée ne saurait donc être

(1) Dans ces essais, il convient de se mettre en garde contre l'alcalinité du verre, qui détruirait rapidement l'ozone. On est surtout exposé à cet accident avec le verre pulvérisé.

attribuée à ces vibrations sonores qui traversent incessamment tous les corps de la nature.

Une telle absence de réaction n'est pas explicable d'ailleurs par une influence inverse; car un tube semblable et rempli d'oxygène pur n'a pas modifié d'une seule division le titre de la solution arsénieuse, après avoir vibré de la même manière et pendant le même temps.

Hydrogène arsénié. — Un mouvement vibratoire analogue, communiqué pendant une demi-heure à un tube rempli de ce gaz, puis scellé, ne l'a pas altéré. Cependant, dans l'espace de vingt-quatre heures, le tube a commencé à se recouvrir d'un enduit d'arsenic métallique; comme le fait d'ailleurs un tube rempli du même gaz et qui n'a subi aucune vibration. Ce gaz se réduit en ses éléments en dégageant $+ 36^{Cal},7$ d'après M. Ogier, ce qui en explique l'instabilité : on voit qu'elle n'est pas accrue par les vibrations sonores.

Éthylène et acide sulfurique. — J'ai cherché à accélérer par le mouvement vibratoire la combinaison lente de ces deux corps, si facile à réaliser sous l'influence d'une agitation continue et avec le concours des chocs produits par une masse de mercure. Elle est d'ailleurs exothermique.

Un flacon de 240^{cc} renfermant l'éthylène pur, avec 5^{cc} à 6^{cc} d'acide sulfurique et du mercure, a été mis en vibration au moyen d'un diapason (100 vibrations par seconde) : l'acide vibrait et se pulvérisait à la surface. Cependant, au bout d'une demi-heure, l'absorption du gaz était faible et à peu près la même que dans un flacon pareil, demeuré immobile dans une pièce éloignée.

Ajoutons ici quelques essais sur l'influence de la compression sur le même système. Cette influence, si efficace sur un mélange d'hydrogène phosphoré et de gaz chlorhydrique dans l'expérience de M. Ogier, a été peu sensible sur l'éthylène comprimé jusqu'à 80^{atm} et liquéfié au

contact de l'acide sulfurique monohydraté pendant quelques minutes.

L'oxyde de carbone a pu aussi être comprimé jusqu'à 400^{atm} et maintenu un quart d'heure au contact de solutions concentrées de potasse (dans l'eau et dans l'alcool), sans donner lieu à une absorption sensible.

Il est probable cependant que ces réactions seraient accélérées si l'on prolongeait la compression pendant plusieurs heures. Mais revenons à l'influence du mouvement vibratoire sur la décomposition chimique.

Eau oxygénée. — 10^{cc} d'une solution renfermant $9^{mgr},3$ d'oxygène actif, placés dans un flacon de 250^{cc}, n'ont pas changé de titre par l'effet du mouvement du diapason (100 vibrations par seconde) soutenu pendant une demi-heure. Cependant le liquide vibrait réellement et il perdait en ce moment $0^{mgr},9$ d'oxygène par vingt-quatre heures.

10^{cc} d'une solution renfermant $6^{mgr},3$ d'oxygène actif, mis en vibration (7200 vibrations) dans un tube de 400^{cc} plein d'air, pendant une demi-heure, ont fourni ensuite $6^{mgr},25$: il n'y avait donc pas eu davantage d'altération sensible.

Acide persulfurique. — Mêmes résultats.

Avec le diapason (100 vibrations), titre initial 13^{mgr}; titre final $12^{mgr},6$.

Avec le tube (7200 vibrations), titre initial $3^{mgr},0$; titre final $2^{mgr},8$. L'écart semble surpasser ici un peu la vitesse de décomposition spontanée, vitesse plus grande d'ailleurs qu'avec l'eau oxygénée ; mais il ne sort guère des limites d'erreur.

Les résultats observés sur ces liquides méritent d'autant plus l'attention qu'on aurait pu, *a priori*, assimiler de tels systèmes à des liquides retenant de l'oxygène à l'état de dissolution sursaturée, dissolution que l'agitation et surtout le mouvement vibratoire ramènent à son état normal.

En fait, les liqueurs précédentes contiennent bien quelque dose d'oxygène sous cet état, comme il est facile de s'en assurer ; mais cette portion d'oxygène n'agit ni sur le permanganate ni sur l'iodure de potassium employés dans les dosages, et elle doit être envisagée à part. En effet, elle n'intervient ici dans aucun équilibre de dissociation, capable d'être influencé par la séparation de l'oxygène de l'eau oxygénée.

Il en serait sans doute autrement dans un système à l'état de dissociation, et dont l'équilibre serait maintenu par la présence d'un gaz actuellement dissous ; mais alors il ne s'agirait plus d'une influence directe du mouvement vibratoire sur la transformation chimique.

Les expériences faites sur les gaz, tels que l'ozone et l'hydrogène arsénié, ne sont pas sujettes à cette complication ; elles tendent à écarter l'hypothèse d'une influence directe des vibrations sonores, même très rapides, des particules gazeuses sur leur transformation chimique (1).

En d'autres termes, la matière est stable sous l'influence des vibrations sonores ; tandis qu'elle se transforme sous l'influence des vibrations éthérées. Cette diversité dans le mode d'action des deux classes de vibrations n'a rien qui doive surprendre, si l'on considère à quel point les vibrations sonores les plus aiguës sont incomparablement plus lentes que les vibrations lumineuses ou calorifiques.

---

(1) On a dit quelquefois que, parmi les chocs incessants et réciproques des particules gazeuses en mouvement dans une enceinte, il en est un certain nombre qui sont susceptibles de porter à des températures très élevées les particules gazeuses qui les éprouvent. S'il en était réellement ainsi, un mélange d'oxygène et d'hydrogène, éléments combinables vers 500°, devrait se transformer peu à peu en eau ; le gaz ammoniac, décomposable vers 800°, devrait se changer lentement en azote et hydrogène, etc. Je n'ai rien observé de semblable sur ces systèmes gazeux, conservés pendant dix années. Si cet effet n'a pas lieu, c'est probablement parce que la perte de force vive de chaque particule gazeuse, envisagée individuellement, et même sa force vive totale demeurent comprises entre certaines limites.

PRÉPARATION DE L'ACIDE MALONIQUE;

PAR M. EDME BOURGOIN.

L'acide malonique, découvert en 1858 par Dessaignes en oxydant l'acide malique par le bichromate de potassium, a été obtenu synthétiquement en 1864 par Hugo Müller et par Kolbe.

Malgré les nombreuses recherches dont cet acide a été l'objet, sa préparation par synthèse a toujours été une opération difficile et peu productive. Ayant eu besoin, pour mes électrolyses, d'une notable quantité de ce produit ([1]), j'ai été amené non seulement à répéter et à comparer les diverses méthodes de préparation qui ont été successivement proposées, mais encore à faire un grand nombre d'essais en vue de simplifier et de régulariser l'action du cyanure de potassium sur l'acide monochloracétique.

H. Kolbe chauffe l'acide monochloracétique avec le cyanure de potassium en solution moyennement concentrée, fait bouillir le soluté avec un excès de potasse caustique, sursature par l'acide acétique, épuise la masse saline par l'éther; ce dernier, par distillation ou par évaporation, fournit de l'acide malonique identique à celui qui dérive de l'acide malique. Malheureusement, le rendement est des plus défectueux.

Hugo Müller fait réagir le cyanure de potassium sur une solution alcoolique d'éther chloracétique, chauffe à l'ébullition, sépare par filtration le chlorure de potassium et obtient par distillation l'éther cyanacétique, qu'il fait bouillir avec une solution de potasse caustique. Il prépare enfin, avec le sulfate de cuivre, un malonate de cuivre qu'il décompose par l'hydrogène sulfuré.

([1]) *Annales de Chimie et de Physique*, 5e série, t. XIX, p. 283; 1880.

Finkelstein, qui a suivi cette marche, préfère effectuer la double décomposition avec l'acétate de plomb et remplace l'hydrogène sulfuré par l'acide sulfurique étendu.

A la vérité, l'éther monochloracétique s'obtient facilement en dissolvant l'acide chloracétique dans l'alcool absolu, que l'on sature par un courant gazeux d'acide chlorhydrique; mais les autres réactions sont complexes, et l'on n'obtient finalement qu'un rendement très faible.

MM. E. Grimaux et Tcherniack conseillent de décomposer une solution concentrée de chloracétate de sodium par une solution également concentrée de cyanure de potassium, d'ajouter de l'acide sulfurique et d'épuiser par l'éther. On obtient ainsi de l'acide cyanacétique impur que l'on saponifie d'abord partiellement par de l'acide chlorhydrique concentré, puis par un courant d'acide chlorhydrique gazeux, dans un ballon communiquant avec un réfrigérant de Liebig et maintenu à 100°. Après sept à huit heures de chauffe, on distille à siccité dans le vide et on épuise le résidu par l'éther, ce qui fournit au maximum 34 pour 100 du poids de l'acide chloracétique primitivement employé.

Ce procédé est long et compliqué. La séparation de l'acide cyanacétique est inutile, comme on le verra plus loin; enfin le rendement est médiocre.

Récemment, H. von Müller a préconisé la marche suivante. On fait réagir le cyanure de potassium sur une solution concentrée de chloracétate de potassium; on ajoute un excès de potasse caustique, et l'on maintient le liquide en ébullition, tant qu'il dégage de l'ammoniaque. On ajoute de l'acide chlorhydrique, on évapore à sec et on épuise le résidu par l'éther. On recueille alors par concentration un produit brut qui représente 70 pour 100 de la quantité théorique.

Ce procédé est peu avantageux. En effet, l'action de la potasse sur le cyanacétate alcalin est très lente, car, après

dix à douze heures d'ébullition, il se dégage encore des vapeurs ammoniacales. En outre, sous l'influence d'une ébullition aussi prolongée, il se développe des réactions secondaires qui diminuent singulièrement le rendement réel et permettent difficilement d'obtenir un acide pur; sous ce dernier rapport, la méthode précédente est encore préférable.

L'impureté du produit explique sans doute pourquoi l'auteur allemand, dans l'électrolyse de l'acide malonique, a observé la formation d'une petite quantité d'éthylène, gaz qui ne prend naissance dans aucun cas aux dépens de cet acide, ainsi que je l'ai démontré dans mon Mémoire, avant d'avoir eu connaissance des recherches de Von Müller.

Après bien des essais infructueux, j'ai résolu la question. Voici le procédé auquel je me suis définitivement arrêté pour effectuer facilement la synthèse de l'acide malonique.

Je dissous 100^{gr} d'acide monochloracétique dans le double de son poids d'eau, et je sature la solution par du bicarbonate de potassium cristallisé, environ 110^{gr}. J'ajoute alors 75^{gr} de cyanure de potassium pur, simplement pulvérisé. La dissolution opérée, je chauffe avec précaution au bain-marie : une ébullition brusque, accompagnée d'un vif dégagement de chaleur, ne tarde pas à se manifester. Après la réaction, le liquide reste parfaitement incolore.

On ajoute à ce liquide le double de son volume d'acide chlorhydrique concentré, on sépare le chlorure de potassium qui se dépose et l'on sursature par un courant d'acide chlorhydrique gazeux, opération qui se fait avec une grande élévation de température. Il se forme encore du chlorure de potassium, accompagné cette fois de chlorhydrate d'ammoniaque, qui cristallise en partie par le refroidis-

sement. On sépare ces sels sur un tampon d'amiante et on déplace l'eau mère qui les imprègne avec un peu d'acide chlorhydrique; on ajoute l'eau de lavage à la solution acide, que l'on évapore, d'abord à l'ébullition, puis au bain-marie. Le résidu, presque sec, peu volumineux, est facilement épuisé par l'éther, véhicule qui abandonne d'abord par distillation ou par simple évaporation 70^{gr} d'acide malonique parfaitement pur.

L'eau mère, après une légère concentration, fournit encore une vingtaine de grammes d'acide malonique cristallisé, sensiblement pur, second dépôt que l'on purifie par cristallisation dans l'éther, sans perte appréciable.

En suivant exactement cette marche, les réactions secondaires sont si restreintes, que les eaux mères, peu abondantes du reste, cristallisent en quelque sorte jusqu'à la dernière goutte, à tel point que, en opérant avec beaucoup de soin et sur des produits absolument purs, on obtiendrait sans doute le rendement théorique.

Tout au plus, dans les conditions précitées, observe-t-on la formation d'une très petite quantité d'acide acétique, conformément à l'équation suivante :

$$C^6H^4O^8 = C^2O^4 + C^4H^4O^4.$$

En résumé, le procédé que je viens de décrire présente plusieurs avantages sur ceux qui ont été indiqués jusqu'à ce jour :

1° Il est simple, expéditif.

2° Il donne des liquides incolores qui fournissent du premier jet un acide bien cristallisé.

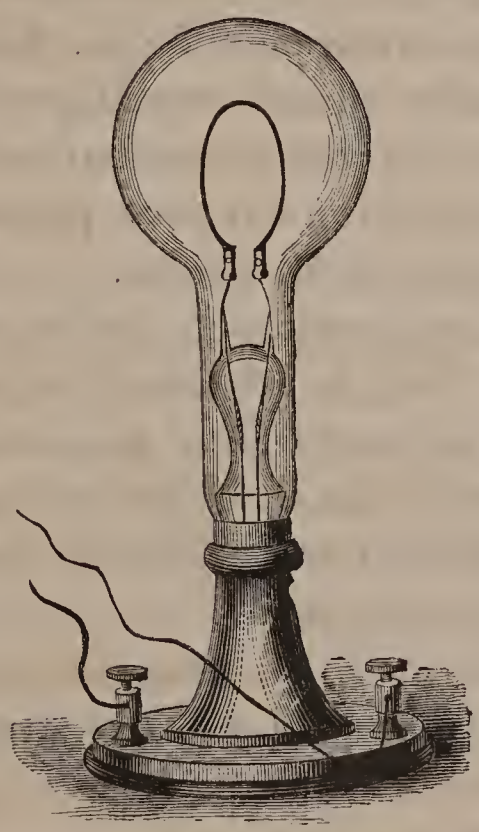
3° Le rendement est très satisfaisant, presque théorique.

MESURE D'UNE LAMPE INCANDESCENTE CONSTRUITE PAR M. F.-A. EDISON, EN CARTON CARBONISÉ, DE LA FORME D'UN FER A CHEVAL;

PAR MM. HENRY MORTON, PH. DR., A.-M. MAYER, PH. DR., ET B.-F. THOMAS, A. B.

Il paraîtra peut-être superflu de décrire la lampe électrique de M. T.-A. Edison, puisque tant de descriptions en ont paru dans presque tous les journaux. Cependant, notre travail ne serait point complet sans cela et sans la figure qui l'accompagne (*fig.* 1). On verra qu'elle représente un globe

Fig. 1.



en verre ayant la forme d'une poire et muni de deux tubes rentrants, à son extrémité inférieure, par lesquels passent des fils de platine pourvus de petits crampons à vis pour recevoir les bouts du *fer à cheval*.

Ce *fer à cheval* a 1,18 pouce de haut et 0,72 pouce de large à sa partie la plus étendue. Il se prépare en carbonisant un morceau de carton mince de la même forme à l'abri du contact de l'air. Dans l'intérieur du globe il y a un vide très parfait. La communication des fils de platine avec les poupées à vis qui sont sur la base en bois de la lampe s'établit au moyen de fils de cuivre minces.

Les auteurs pensent que les mesures qu'ils ont faites au laboratoire de Physique du Stevens Institute of Technology ont un certain intérêt général, comme étant la première série complète et précise de déterminations donnant les propriétés fondamentales d'un de ces instruments.

La lampe dont il s'agit était en carton n° 154, façonné en fer à cheval ; M. Edison l'avait présentée aux rédacteurs du *Scientific American,* et ces Messieurs ont bien voulu nous la prêter. Nous n'avons pas réussi à obtenir d'autres lampes directement de M. Edison, parce qu'il s'était apparemment offensé des critiques que l'un de nous a cru devoir faire au commencement même des réclames dénuées de fondement qu'avaient publiées les journaux, concernant la lampe de M. Edison.

La lampe que nous venons de décrire est sans doute un bon échantillon du type auquel elle appartient, comme il paraît d'après une comparaison générale de nos résultats avec ceux qu'ont obtenus les savants qui ont mesuré récemment plusieurs de ces lampes à Menlo Park, sous les auspices de M. Edison lui-même.

Les expériences décrites ici ont été continuées pendant presque deux mois, ayant été souvent interrompues par la pression d'autres engagements.

Nos expériences se partagent naturellement en trois groupes.

I. Détermination de la résistance de la lampe, comparée à la puissance lumineuse et à la chaleur totale développées.

II. Détermination de la lumière moyenne émise par la lampe dans tous les azimuts.

III. Détermination de la force du courant correspondant aux intensités différentes de puissance lumineuse de la lampe et aux déviations du galvanomètre.

Armés de ces données, nous avons pu soumettre au calcul la détermination du rapport de la puissance lumineuse à l'énergie dépensée dans la lampe en produisant cette puissance.

I. *Détermination de la résistance du carton carbonisé de la lampe, comparée à sa puissance lumineuse et à la chaleur totale développée.* — Une expérience préliminaire ayant démontré qu'il fallait entre 50 et 60 couples de la pile de Grove, avec une surface effective de zinc de 20 pouces carrés et une surface de platine de 18 pouces carrés dans chaque couple, pour développer le courant électrique nécessaire, on a construit une semblable pile, que l'on a mise en communication avec l'appareil suivant, à mesure que l'on en avait besoin.

Le courant de la pile a été divisé en deux branches qui traversaient en sens opposés les deux parties d'un galvanomètre différentiel, ayant dans chaque partie une résistance de 0,33 ohm. L'une des branches traversait ensuite la lampe placée dans un photomètre de Bunsen, construit par Sugg, de Londres. L'autre branche contenait une série de résistances composées de fils de maillechort tendus à travers le laboratoire pour en empêcher l'échauffement (des épreuves faites avec beaucoup de soin ont démontré que cette précaution était nécessaire). Enfin, on a établi la communication entre les deux branches réunies et l'autre pôle de la pile.

Cette disposition faite, on a mis dans le circuit un certain nombre de couples, et l'on a ajouté les résistances jusqu'à ce que le galvanomètre n'indiquât plus de déviation. Puis on a observé la condition du carton carbonisé dans l'ob-

scurité totale, et l'on en a mesuré la lumière, quand cela était possible, en faisant varier les distances et de la lampe et de la bougie selon les circonstances.

Ainsi, pour le plus faible degré de lumière qu'on ait mesuré, la distance de la lampe était 15,8 pouces et celle de la bougie 50 pouces du photomètre.

Nombre des couples en circuit.	Nombre équivalent de bougies.	Résistance.
		ohms
0	0	123,0
5	0	113,5
10	Rouge foncé	106,0
20	0,1	94,0
25	0,2	89,0
30	0,4	87,0
35	0,9	83,7
40	1,9	82,0
45	5,1	79,8
50	8,4	78,0
58	18,0	75,0

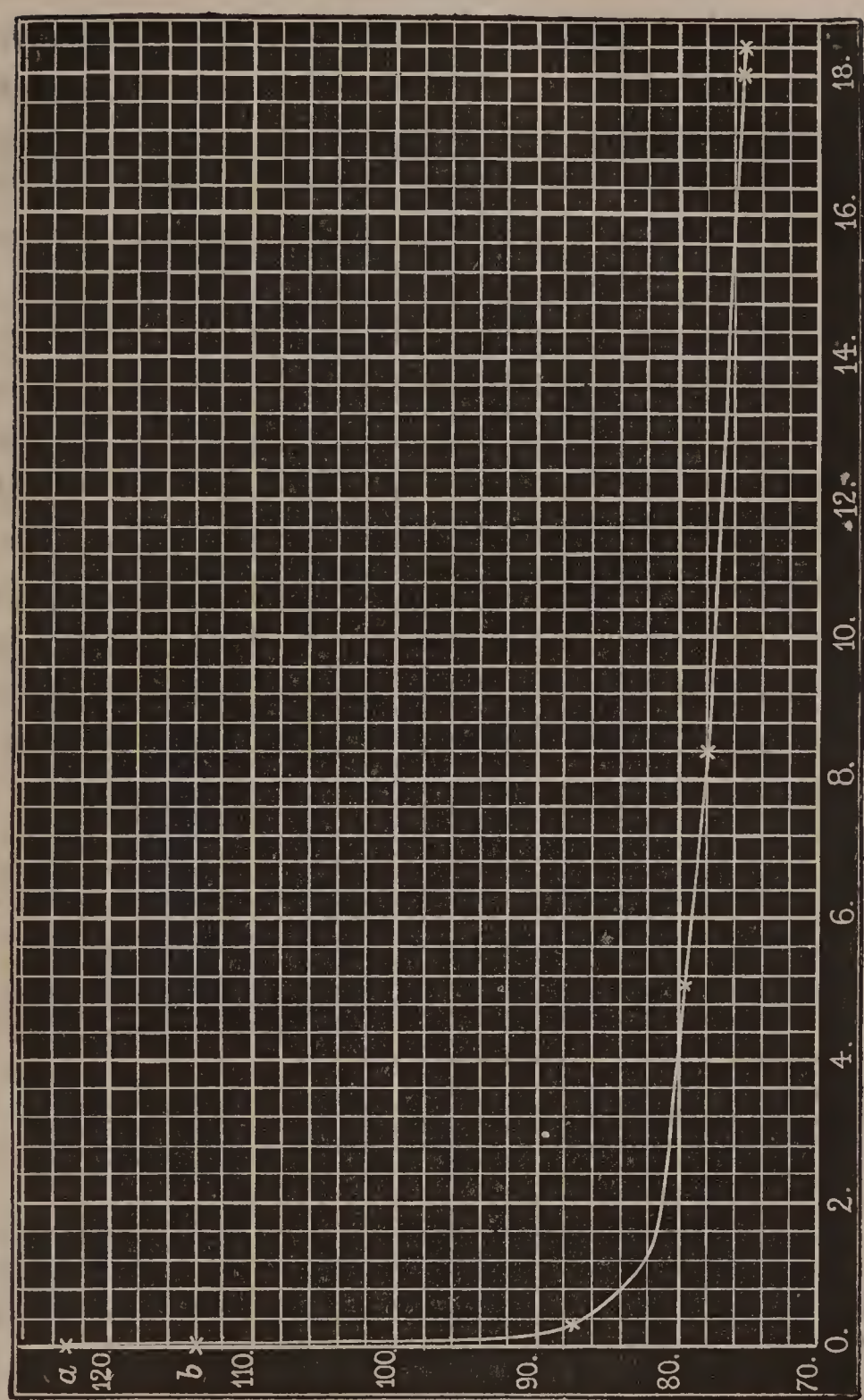
La diminution de résistance accompagnant l'élévation de la température du charbon a été remarquée aussi par Matthiesen en 1858 (*Phil. Mag.*, t. XVI, p. 220-221), qui a trouvé que la conductibilité électrique du coke ordinaire augmente de 12 pour 100 environ entre la température ordinaire et celle du rouge faible.

Pour le fil délicat de charbon impur dont se compose la partie essentielle de la lampe, la diminution de la résistance ou l'augmentation de conductibilité est beaucoup plus rapide.

Le diagramme I reproduit ces observations sous forme de courbe et n'exige pas d'explication ultérieure.

Diagramme I.

Fig. 2.



Pouvoir éclairant en bougies.

Résistance en ohms.

Dans ces expériences nous n'avons comparé la résistance de la lampe qu'à la lumière émise ; mais il nous a paru utile de faire une comparaison analogue, mais plus étendue, entre la résistance et la chaleur totale ou la lumière totale engendrée dans la lampe, ce qui nous permet de descendre

au-dessous des points où il se développe de la lumière sensible. Le rapport de la résistance à la chaleur totale est en même temps le rapport de l'énergie transformée, et nous l'avons exprimé, dans la Table suivante, en *foot-pounds* (pied-livres) et en puissances de cheval.

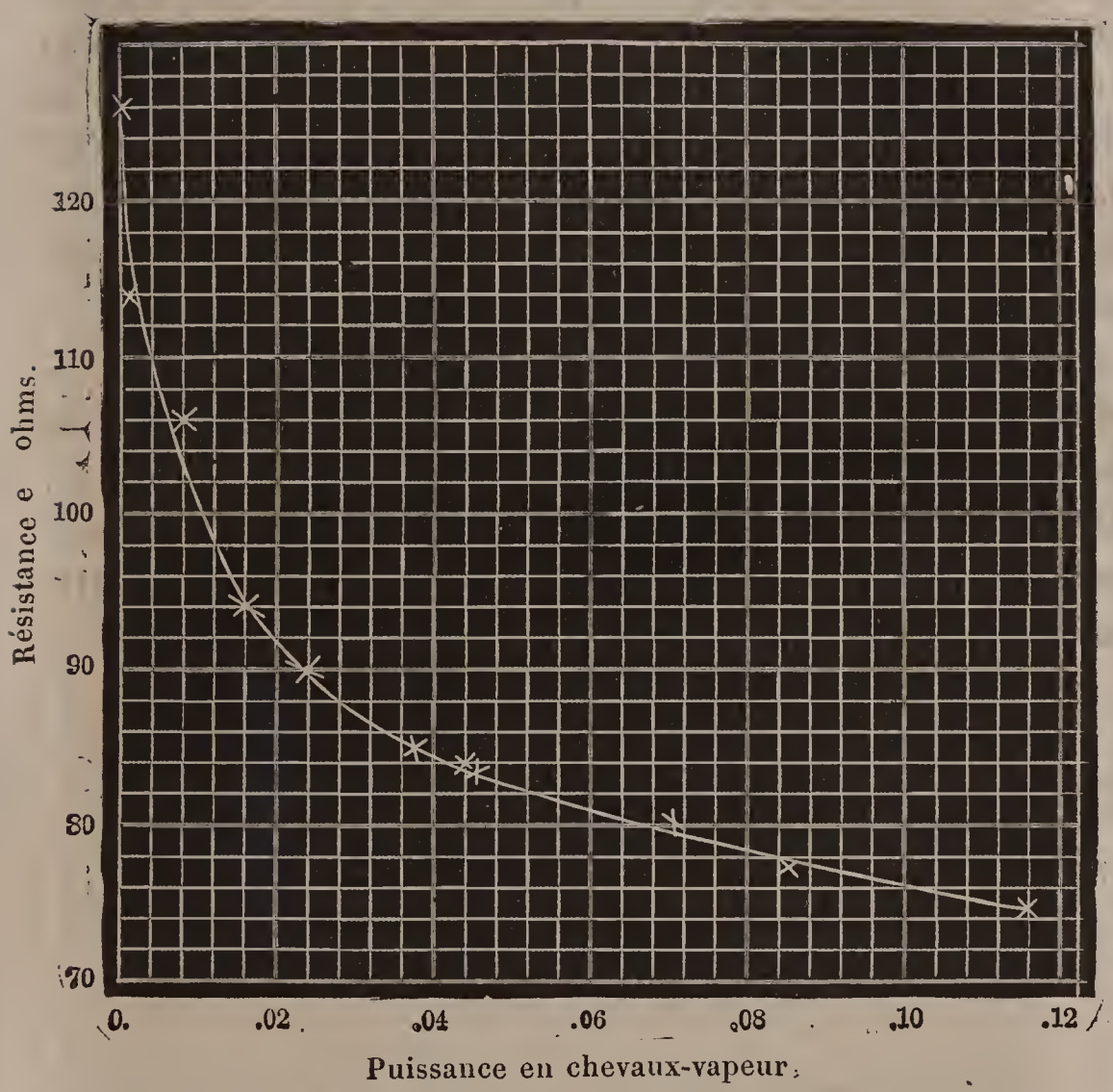
Le diagramme II représente ces mêmes résultats par une courbe, et il est intéressant de remarquer la ressemblance générale de cette courbe avec celle du diagramme I.

On pourrait croire qu'il était convenable d'établir en même temps la loi de la température, mais on verra bientôt que cette loi dépend de plusieurs conditions, variables d'une lampe à une autre, et qu'elle offre peu d'utilité pratique pour la détermination du courant consommé et de la lumière produite. Par exemple, si le carton carbonisé était dans un vide moins parfait ou dans d'autres gaz, comme l'azote ou l'hydrogène, il y aurait des différences de température considérables, même quand la résistance et le courant restent les mêmes.

ÉNERGIE TRANSFORMÉE EN CHALEUR ou en chaleur et en lumière dans le carton de la lampe.			RÉSISTANCE en ohms.	NOMBRE équivalent de bougies.
Pieds-livres (foot-pounds).	Chevaux-vapeur (horse-power).	Unités de chaleur totale.		
66	0,002	0,0855	114	0
83	0,0025	0,1069	112	devient visible.
122	0,004	0,1710	111	rouge foncé.
244	0,008	0,342	106	rouge cerise.
488	0,016	0,684	94	0,016
792	0,024	1,026	90	0,10
1254	0,038	1,624	84,4	0,59
1452	0,044	1,881	84	0,83
1518	0,046	1,966	83,3	1,10
1650	0,050	2,137	82,5	1,5
2343	0,071	3,035	80	4,5
2838	0,086	3,676	77,6	9,2
3828	0,116	4,958	74,5	20,0

Diagramme II.

Fig. 3.



II. *Détermination de la lumière moyenne de la lampe dans tous les azimuts.* — On a remarqué, dès le commencement de ces expériences, qu'il y avait une différence très prononcée entre la quantité de lumière émise par la lampe dans une direction normale au plan du carton et celle émise dans la direction de ce plan. La première quantité était environ trois fois plus grande que la seconde. Quoiqu'il eût été possible de déterminer approximativement la quantité moyenne, on s'est aperçu aussitôt qu'une

détermination directe aurait beaucoup plus de valeur que toute discussion théorique.

On a donc fixé la lampe sur un cercle gradué de sorte que l'axe de la lampe passât par le centre. Un index fixe mesurait l'angle de rotation du cercle et de la lampe et indiquait zéro lorsque le plan du carton était dans l'axe du photomètre, ce qu'on reconnaissait à ce que la moitié la plus éloignée du carton projetait une ombre bien définie de la moitié plus proche sur le disque du photomètre.

On fit tourner la lampe de 10° à la fois, et l'on fit plusieurs observations dans chaque position ; on en trouvera les moyennes dans la Table suivante, pour un quart de cercle. Des expériences semblables pour les autres trois quarts ont donné des résultats semblables. Dans le diagramme III, on verra ces résultats représentés par une courbe.

Équivalent en bougies du carton dans divers azimuts.

Angle du plan du carton avec l'axe du photomètre.	Nombre de bougies.
0°	6,7
10°	6,9
20°	8,4
30°	12,8
40°	14,3
50°	16,3
60°	17,7
70°	19,1
80°	19,8
90°	20,6
	142,6

Moyenne 14,26, ou 69 pour 100 du maximum.

Diagramme III.

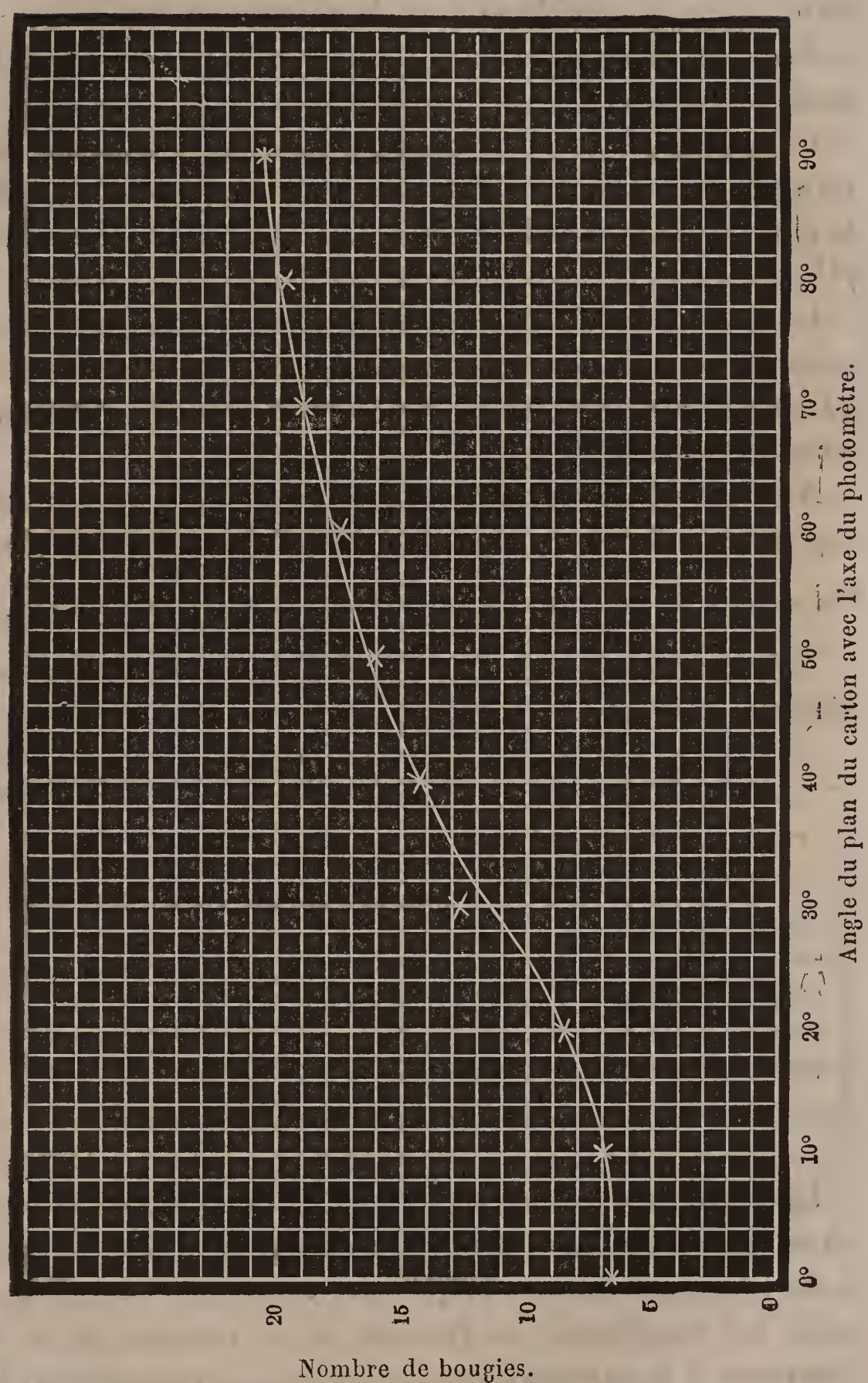


Fig. 4.

III. *Détermination de la force du courant correspondant aux différentes intensités de puissance lumineuse de la lampe et aux déviations du galvanomètre.*

Pour ces déterminations, la disposition de l'appareil était la suivante.

Le courant de la pile passait par la boussole de Gaugain, puis par un voltamètre à sulfate de cuivre, et ensuite par la lampe placée dans le photomètre, d'où il rejoignait la pile.

La quantité de cuivre déposée dans un temps connu nous apprend la force du courant au moyen de la formule qu'un courant d'un weber dépose $0^{mgr},326$ de cuivre par seconde.

Ainsi, dans la première expérience, on a obtenu un dépôt de $1062^{mgr},4$ dans une heure ou 3600 secondes. On a donc un courant de $\frac{1062,4}{0,326 \times 3600} = 0,905$ weber.

Trois expériences de cette espèce nous ont donné les résultats suivants :

POIDS DE L'ÉLECTRODE NÉGATIVE.			DURÉE.	COURANT en webers.	BOUGIES maxima.
Avant.	Après.	Excès.			
43398,4	44460,8	1062,4	60 minutes	0,905	15
48314,0	49110,0	796,0	40 »	1,017	17,6
43105,0	43617,0	512,0	25 »	1,047	19,8

Du courant exprimé en webers et de la résistance en ohms correspondante, déterminés de la manière décrite, il était facile de déduire la quantité exacte de l'énergie qui avait été transformée en lumière et en chaleur, et de la comparer à la puissance lumineuse de la lampe pendant le même temps. Ainsi, par exemple, nous avons trouvé dans

une de nos expériences, pour le pouvoir éclairant moyen 10 bougies, pour la résistance de la lampe 76 ohms, et pour le courant 0,905 weber.

Pour donner plus de généralité à nos résultats, nous avons déterminé dans toutes nos expériences la constante pour la boussole des tangentes, afin de pouvoir obtenir la force du courant correspondant aux indications de la boussole dans les cas où l'on ne s'est pas servi du voltamètre.

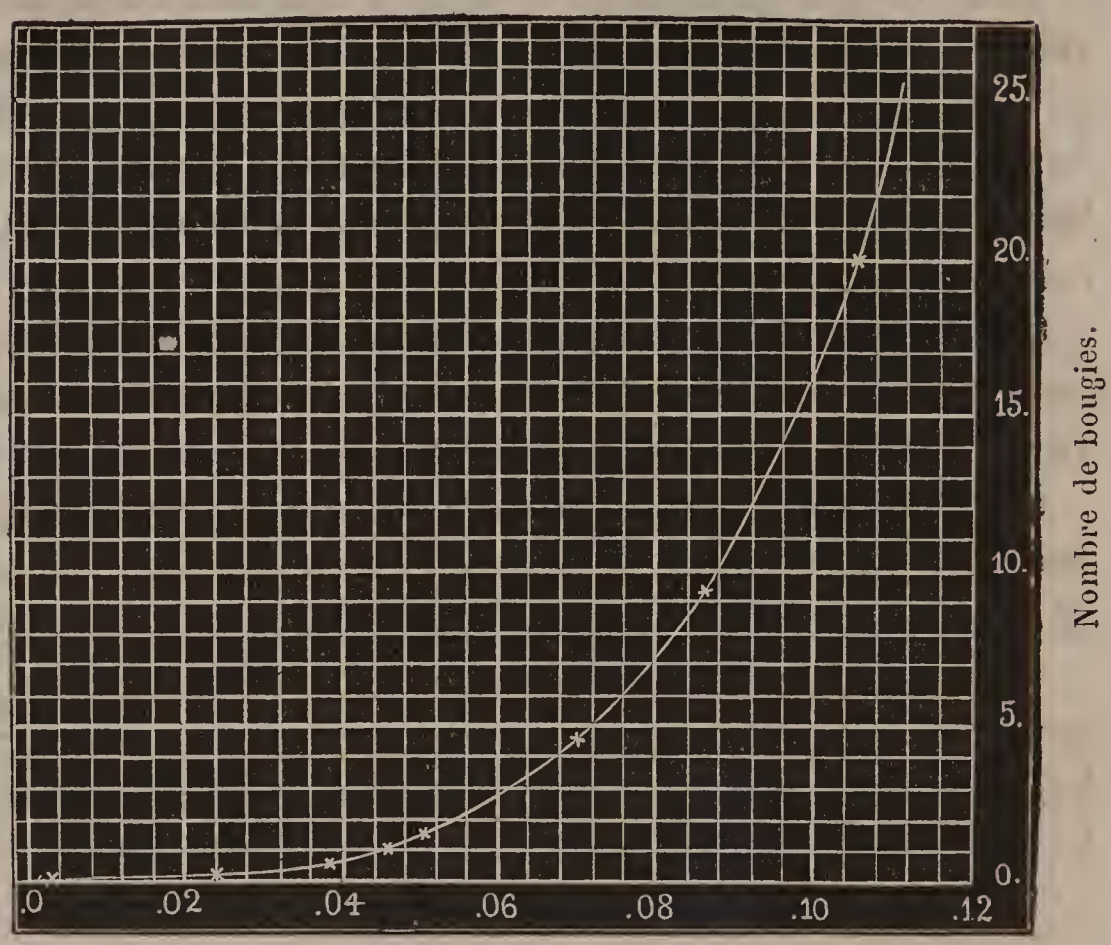
Cette constante était 0,262, et la tangente des indications de la boussole multipliée par 0,262 donnait la force du courant dans tous les cas.

IV. *Détermination du pouvoir consommé par la lampe seule en maintenant la lumière à différentes intensités.*

NOMBRE des couples.	DÉVIATIONS de la boussole.	COURANT en webers par seconde.	RÉSISTANCE de la lampe en ohms.	PUISSANCE en chevaux-vapeur.	ÉQUIVALENT EN BOUGIES.	
					Maximum.	Moyen.
8	23,8	0,111	114,0	0,002	0	//
9	26,2	0,129	112,0	0,0025	devient visible.	//
10	32,0	0,164	111,0	0,004	rouge foncé.	//
15	42,4	0,239	106,0	0,008	rouge cerise.	//
20	54,0	0,361	94,0	0,016	0,016	//
25	59,5	0,445	90,0	0,024	0,10	0,07
30	65,6	0,578	84,4	0,038	0,59	0,41
33	67,3	0,626	84,0	0,044	0,83	0,58
34	67,9	0,645	83,3	0,046	0,10	0,77
35	68,7	0,672	82,5	0,050	1,5	1,05
40	72,1	0,811	80,0	0,071	4,5	3,1
45	73,9	0,908	77,6	0,086	9,2	6,4
50	76,3	1,079	74,5	0,116	20,0	14,0

Diagramme IV.

Fig. 5.



Puissance en chevaux-vapeur (horse-power).

A l'égard des rapports économiques de ce sujet, il pourra être intéressant de remarquer que, une lumière moyenne d'une puissance de 14 bougies étant obtenue à raison de 0,116 cheval-vapeur transformé en courant électrique, chaque puissance de cheval transformé en énergie électrique nous donnerait une intensité de 120 bougies dans ces lampes. Cependant, pour obtenir l'équivalent d'un cheval en énergie électrique, il faudra appliquer beaucoup plus d'énergie mécanique à la poulie motrice du générateur électrique. Si la perte produite ainsi est de 40 pour 100, comme dans quelques-unes des meilleures machines qu'on ait mesurées avec précision, l'intensité de la lumière développée serait réduite à 72 bougies pour chaque

cheval de l'énergie mécanique appliquée à la poulie du générateur électrique.

Quand on se rappelle qu'avec l'arc électrique on a obtenu une intensité de 1200 à 1800 bougies par puissance de cheval de l'énergie mécanique appliquée au générateur, il est évident que la lampe actuelle de M. Edison n'évite pas la perte énorme qu'ont offerte jusqu'ici toutes les formes de la lampe électrique incandescente.

OBSERVATIONS SUR UNE NOTE DE M. COCHIN RELATIVE A LA FERMENTATION ALCOOLIQUE [1];

PAR M. BERTHELOT.

Les savants n'ont pas oublié la discussion soulevée à propos de la publication posthume des Notes de Cl. Bernard, publication par laquelle on se proposait de susciter des expériences plutôt que de soutenir un système ou de soulever une polémique. M. Cochin est venu, dans le dernier numéro, apporter son contingent à ces études. Mais c'est à tort qu'il transforme en opinions absolues des vues que je n'ai jamais prétendu donner comme des résultats positifs. Je les avais présentées dans le but expressément indiqué de faire comprendre l'idée directrice des essais de Cl. Bernard, interrompus d'une façon si douloureuse pour la Science. Cela dit, afin de rétablir la question sur son véritable terrain, examinons la portée de l'expérience qui est soumise à notre jugement.

M. Cochin apporte comme un argument nouveau à la question du mécanisme véritable de l'action exercée par la levûre de bière sur le sucre ce fait : qu'il a recherché sans succès la présence d'un ferment alcoolique soluble dans un extrait de levûre de bière, au sein duquel il avait fait vé-

[1] Ce Recueil, t. XX, p. 95.

géter la levûre elle-même, et qui renfermait cependant le ferment inversif soluble que j'ai découvert. Ce résultat négatif n'a rien d'inattendu : j'avais observé pour mon propre compte que la levûre, dans les conditions mêmes où elle produit et régénère le ferment inversif, en dehors de son action sur le sucre, ne produit aucun ferment alcoolique soluble (1).

Il en résulte que, s'il existe un ferment alcoolique soluble (ce que je ne prétends pas affirmer, mais ce qu'il est très intéressant d'examiner), il est préférable de le rechercher dans des conditions analogues à celles où se produisent les ferments digestifs, sécrétés principalement, comme chacun sait, sous l'influence des aliments qu'ils sont destinés à digérer. Telle était, ce semble, la pensée que poursuivait Cl. Bernard.

Des essais purement négatifs de ce genre ne paraissent pas de nature à trancher le débat entre la théorie physiologique et la théorie chimique de la fermentation. Au point de vue de cette dernière, tout ferment soluble, engendré jusqu'ici sous l'influence des cellules vivantes, devra être reproduit un jour, comme les autres principes immédiats, par des agents purement chimiques.

Il y a plus : la théorie n'est nullement attachée à l'existence nécessaire d'un produit chimique de la nature des diastases. La question est d'un ordre philosophique plus général. En effet, « rapporter une métamorphose chimique à un acte vital, ce n'est pas l'expliquer. Au contraire, tous les efforts de la Chimie physiologique ont pour but d'analyser les changements matériels qui se font dans les êtres vivants et de les ramener à une succession régulière d'actes chimiques déterminés (2) » et indépendants de la vie elle-même.

---

(1) *Chimie organique fondée sur la synthèse,* t. II, p. 620, au bas.

(2) Même Ouvrage, p. 617.

Pôle Positif à droite

D.J. Pound, Sculpt.

Pôle Positif en haut

Pôle Positif en haut

D. J. Pound Sculp.t

RECHERCHES SUR L'INFLUENCE EXERCÉE PAR L'ISOMÉRIE DES ALCOOLS ET DES ACIDES SUR LA FORMATION DES ÉTHERS COMPOSÉS;

PAR M. MENSCHUTKIN.

Les méthodes proposées pour étudier les phénomènes de l'isomérie des composés organiques ne sont pas nombreuses. La plus ancienne, introduite dans la Science par M. Dumas lors de la découverte des corps métamères, consiste à faire l'étude de l'équation génératrice des corps isomères et des produits de leur dédoublement. Cette méthode, étant d'une application générale, donne les plus brillants résultats dans les recherches sur l'isomérie. L'étude des propriétés physiques des corps isomères ne donne, quant à présent, que des règles un peu vagues, la détermination des constantes physiques n'étant, dans la plupart des cas, ni assez rigoureuse, ni l'application de la méthode systématique. L'étude thermique de la formation des corps isomères, proposée par M. Berthelot, n'a pas été assez appliquée pour permettre de généraliser les résultats.

Dans le présent Mémoire, je fais l'essai d'une application à l'étude des effets de l'isomérie d'une méthode en dehors des précédentes et consistant à faire la détermination *quantitative* de quelques réactions chimiques, d'une application facile pour les corps isomères étudiés. Cette méthode pourra montrer un côté nouveau non étudié des propriétés des corps isomères organiques. Comme la formation de ces derniers, vu leurs faibles affinités, exige le concours du temps et fort souvent se trouve entravée par une réaction antagoniste, j'ai présumé que l'influence de l'isomérie pourrait se déceler par la rapidité ainsi que par la limite de la réaction choisie.

La formation des éthers composés, cette réaction, si bien

approfondie et généralisée par MM. Berthelot et Péan de Saint-Gilles, m'a paru très conforme à l'étude indiquée. En combinant d'un côté les divers alcools avec un même acide, de l'autre les divers acides avec un même alcool, on pourrait tirer des conclusions importantes si les résultats de ces études parallèles étaient correspondants les uns aux autres. MM. Berthelot et Péan de Saint-Gilles ont fait de pareilles expériences, mais leurs données ne sont pas suffisantes pour notre but, leur travail étant exécuté dans les années 1862 et 1863, époque à laquelle l'isomérie des alcools et des acides, spécialement des alcools et des acides monoatomiques, n'était qu'entrevue.

Mes premières expériences montrèrent le parti qu'on pouvait tirer de l'étude de la formation des éthers composés, très différente, non seulement pour les alcools primaires, secondaires et tertiaires, mais variant pour les alcools saturés ou non saturés, ainsi que pour chaque terme des séries, etc. La description des premiers résultats de ces recherches sera donnée dans l'ordre suivant :

Première Partie. — *Méthode.*

Deuxième Partie. — *Formation des éthers acétiques des alcools primaires.*

Troisième Partie. — *Formation des éthers acétiques des alcools secondaires.*

Quatrième Partie. — *Formation des éthers des alcools tertiaires et des phénols.*

PREMIÈRE PARTIE.

MÉTHODE.

Dans le cours de leurs recherches sur la formation des éthers composés, MM. Berthelot et Péan de Saint-Gilles enfermaient des mélanges d'alcools et d'acides dans des

tubes, qu'ils chauffaient dans un bain d'huile, dont la température était réglée par un petit manomètre à eau. L'expérience terminée, on ouvrait les tubes et on prélevait une partie du liquide, pour doser volumétriquement l'acide libre. Ils ont fait ainsi l'étude des diverses conditions de la formation des éthers. Ayant en vue un but spécial, j'ai fait subir quelques modifications à la méthode précitée, pour la rendre applicable à de petites quantités de matière et mieux constater la marche de la réaction. En voici la description détaillée.

1. *Mélanges d'alcools et d'acides.* — J'ai étudié la formation des éthers composés dans les conditions les plus favorables indiquées par MM. Berthelot et Péan de Saint-Gilles, en faisant réagir des quantités moléculaires d'alcool et d'acide. Ayant en vue d'étudier l'influence de l'isomérie des alcools, on fit choix des éthers acétiques. La préparation d'un mélange de quantités moléculaires d'alcool et d'acide et l'exactitude de ce mélange sont une des conditions capitales pour la marche correcte de l'expérience.

On pèse les alcools dans de petites fioles, jaugeant 20^{cc}, fermées par un bouchon de verre. Ordinairement, on prenait de 2^{gr} à 4^{gr} d'alcool, réglant la quantité d'après le poids moléculaire de l'alcool étudié ou bien, pour les alcools rares, d'après la quantité dont on pouvait disposer. La pesée exécutée, on calcule la quantité théorique d'acide acétique et on l'ajoute à l'aide d'une pipette graduée en vingtièmes de centimètre cube. Pour effectuer l'écoulement de l'acide par gouttes, on joint la pipette par un tube en caoutchouc à un ballon de la même matière. En pressant la vis d'une pièce serrant le ballon, l'acide s'écoule par gouttes et, quand on a introduit une quantité un peu inférieure à la quantité voulue, on la règle par gouttes et l'on pèse le mélange.

Ce procédé permet d'effectuer des mélanges très cor-

rectement. L'erreur maxima qu'on peut commettre se détermine par le poids d'une goutte. Ma pipette donnait des gouttes d'un poids de $0^{gr},010$ à peu près; l'erreur maxima pour le mélange serait de $\pm 0^{gr},005$. Dans la plupart des cas, l'erreur était moindre. L'erreur commise a une valeur relative différente d'après la quantité de matière prise pour l'expérience. J'indiquerai cette erreur en énonçant la quantité d'acide, le poids entier du mélange étant 1. Ce facteur, comparé avec le facteur théorique (déduit des poids moléculaires des composés réagissants), donne l'erreur relative du mélange. Pour donner un exemple de l'exactitude avec laquelle on effectuait les mélanges, je cite ceux des divers alcools butyliques avec l'acide acétique. Le facteur théorique étant 0,4477 pour ce mélange, les facteurs de chaque expérience sont les suivants :

0,4479, 0,4477, 0,4473, 0,4481, 0,4483.

Ces chiffres montrent que l'erreur est négligeable ; elle ne dépasse pas quelques millièmes du poids moléculaire.

Il a déjà été dit que les mélanges doivent être préparés très exactement, car l'excès d'un des composants a une grande influence sur les résultats numériques. MM. Berthelot et Péan de Saint-Gilles ont soigneusement étudié l'influence de l'excès d'une ou de plusieurs molécules d'alcool ou d'acide. Non seulement un grand excès, mais de très petites quantités changent considérablement les résultats, comme le montre l'exemple suivant. La limite du système éthyl-acétique (quantités moléculaires) est de 66,57. D'après les expériences de MM. Berthelot et Péan de Saint-Gilles, l'éthérification de 2^{mol} d'alcool éthylique et de 1^{mol} d'acide acétique a pour limite 82 pour 100. De plus petits excès ne sont pas non plus sans influence sur la valeur de la limite.

2. *Des tubes.* — Étudiant des alcools parfois difficiles à obtenir, on était obligé de prendre peu de substance pour chaque expérience. On confectionnait les tubes avec lesquels on faisait les expériences à l'aide de tubes ordinaires dont le diamètre intérieur était de $0^{m},005$. On leur donnait la forme indiquée par la *fig.* 1 (*Pl. II*). Le mélange d'alcool et d'acide était introduit de la manière suivante. Un ballon en caoutchouc, ayant un tube de la même substance, est serré avec une vis; le tube en caoutchouc est joint avec le tube de verre pesé en *a*. En mettant la pointe du tube de verre dans la fiole contenant le mélange et en dévissant la vis, le liquide monte dans le tube. Le tube plein, on soude en *b*; retirant le tube de la fiole à mélange et ayant fait sortir le liquide du col du tube par de petits coups, on soude en *c*. En pesant de nouveau, on trouve la quantité du mélange remplissant le tube. En *b*, le tube forme un crochet qui permet de le suspendre dans le bain. Un certain nombre de ces tubes contiennent le mélange préparé.

Toutes les expériences étaient exécutées avec des mélanges liquides. Pour ne laisser que le moins possible d'espace inoccupé par le liquide, les tubes étaient très petits, d'une capacité de 1^{cc} à peu près. Chaque essai était fait avec environ $0^{gr},5$, excepté pour les alcools d'un poids moléculaire élevé; il était alors plus considérable. Le liquide remplissait le tube jusqu'aux deux tiers ou la moitié; la relation de l'espace occupé par le liquide à l'espace non occupé était comme 2 : 1, 1 : 1, ou bien exceptionnellement comme 1 : 2.

On manie ces petits tubes avec une sûreté complète; ils supportent une pression assez grande. De quelques centaines de ces tubes que j'ai eu occasion d'employer, pas un seul n'a fait explosion. Ils présentent ce grand avantage qu'on peut les mettre directement dans le bain chauffé à 154°, et que de plus on peut refroidir dès qu'on

vient de les retirer du bain, par une immersion dans l'eau froide. La rapidité de la réaction peut être ainsi déterminée avec une approximation très grande, le tube s'échauffant et se refroidissant vite.

En employant plusieurs tubes pour chaque mélange d'alcool et d'acide, on peut être sûr de la fin de la réaction en examinant le contenu des tubes à des intervalles de temps déterminés.

L'action des acides et des alcools sur le verre a été étudiée par MM. Berthelot et Péan de Saint-Gilles; le résultat a été négatif. L'action est insignifiante. Une expérience que j'ai faite confirme ce fait : en chauffant l'acide acétique pendant cent heures à 154°, la quantité n'était diminuée que de 0,1 pour 100.

Obligé d'opérer avec des tubes fabriqués avec une autre sorte de verre, j'ai exécuté encore l'essai suivant pour vérifier la stabilité de mes tubes en présence de l'acide acétique. L'acide acétique employé a donné les nombres suivants au dosage :

Pris, $0^{gr},265$ d'acide; dosé, $0^{gr},2648$.

Ce même acide fut chauffé pendant cent quatre-vingt-douze heures à 155°, dans un tube de verre; le dosage de l'acide après l'opération donne le résultat suivant :

Pris, $0^{gr},3174$ d'acide; dosé, $0^{gr},3167$.

Tous les essais que je décrirai dans ce Mémoire ont été effectués avec ce même verre (de l'usine de MM. Rüting et Cie, Saint-Pétersbourg).

3. *Le bain.* — Pour chauffer les tubes, on s'est servi d'un vase en verre de Bohême rempli de glycérine; le vase était chauffé avec une lampe à gaz ordinaire. Pour avoir une température constante, l'appareil était construit de la manière suivante.

Une assiette en tôle, dont le fond était percé d'ouver-

tures et dont les bords servaient à la fixer dans l'anneau du support, était destinée à supporter le bain de glycérine. Pour régulariser l'échauffement de l'assiette par le brûleur à gaz, on a eu recours à des toiles métalliques fixées dans des anneaux en tôle et pouvant s'adapter au-dessous de l'assiette en tôle. Deux anneaux avec de la toile parurent suffisants. La toile inférieure était chauffée directement par le brûleur, qui, de son côté, était protégé par un large anneau en tôle s'adaptant à la toile inférieure.

Le vase contenant la glycérine était entouré par un autre, dont on avait coupé le fond ; ce second verre entrait exactement dans l'enfoncement de l'assiette. L'appareil était fermé par des plaques en verre. Le bain se trouvait ainsi entouré d'une couche d'air de $0^m,02$ d'épaisseur et échauffé jusqu'à la température du bain.

Pour pouvoir suspendre les petits tubes dans le bain, le petit anneau du support avait des crochets sur lesquels, au moyen d'un fil métallique, on pouvait suspendre les tubes entourés de laiton pour les alourdir. Cet anneau passait par une fissure pratiquée dans le verre extérieur de l'appareil. Dans le centre de l'anneau se trouvaient un thermomètre et un régulateur de Reichardt, fixés au moyen d'un bouchon dans un tube de verre assez large et se fixant de son côté au support.

La *fig.* 2 (*Pl. II*) montre tout le dispositif.

Tous les essais étaient faits de 154° à 155°, et, comme il a été mentionné ci-dessus, pour régulariser la température du bain, on employait le régulateur de Reichardt. Ce régulateur obvie aux changements de pression du gaz. Pendant la journée, la température restait stationnaire, mais le soir, ordinairement vers 7^h, pendant une ou deux heures, la température du bain montait à 157° ; le matin, aussi vers 7^h, la température s'abaissait jusqu'à 151° pendant une heure ou deux.

Ces oscillations de température ne sont pas assez considérables pour avoir une influence bien marquée sur les résultats. Quant à la régularité de distribution de la température dans le bain, l'appareil fonctionne bien. La plus grande différence entre le fond et les couches supérieures n'était que de 2°; dans la zone occupée par les tubes, les différences de température étaient presque insensibles.

Comme la vaporisation de la glycérine est très grande à 154°, on met l'appareil dans une armoire avec courant d'air. Deux appareils étaient continuellement en expérience.

4. *Analyse des produits de la réaction.* — La formation d'un éther composé par l'action d'un alcool sur un acide peut être aisément constatée en dosant un des produits de cette réaction. Le plus facile est de doser l'acide libre restant. La réaction terminée, on brise les tubes dans des flacons bouchés à l'émeri, contenant 50^{cc} d'alcool ; on ajoute ensuite quelques gouttes d'une solution alcoolique d'acide rosolique, et l'on titre par l'eau de baryte.

Dans les premières parties de ce travail, on a étudié exclusivement la formation des éthers acétiques des divers alcools. Me réservant de donner dans une partie spéciale la preuve de la pureté des alcools employés, je ne donne ici que celles qui concernent l'acide acétique. Cet acide était préparé au moyen du biacétate de potasse. L'acide obtenu était abandonné à une température de + 10° à la cristallisation. Ayant rejeté la partie liquide, on a fait fondre les cristaux, et, après les avoir agités avec de l'anhydride phosphorique, on distilla l'acide. Le dernier avait pour point d'ébullition 117°,8 et pour point de fusion 16°,8. On a eu occasion plusieurs fois de contrôler sa pureté par des analyses volumétriques, en employant le même procédé que pour les tubes, c'est-à-dire en brisant une

ampoule de verre contenant une quantité pesée de l'acide dans un flacon de verre. Voici les résultats des analyses :

	Pesé.	Trouvé.
	gr	gr
Acide acétique.....	0,5392	0,5397
»	0,327	0,3269
»	0,3583	0,3583

Ces chiffres prouvent la pureté de l'acide acétique employé. Les 500^{gr} de cet acide obtenus dans une opération ont suffi, jusqu'à présent, pour les essais.

Le dosage volumétrique de l'acide acétique fut effectué avec de l'eau de baryte. Le titre de l'eau de baryte correspondait de 0^{gr},008 à 0^{gr},009 de l'acide acétique. La détermination du titre de l'eau de baryte se faisait en évaporant dans le moufle, d'après Lieben, un volume donné de l'eau de baryte avec addition d'acide sulfurique. Ce procédé est très simple, ne demande aucune surveillance et donne d'excellents résultats. Son exécution facile m'a donné lieu de faire ces déterminations très-souvent, quoique l'eau de baryte, bien conservée, ne change pas de titre pendant trois ou quatre semaines. Pour montrer la concordance parfaite des résultats, je donne une série de déterminations; le titre est exprimé en milligrammes d'acide acétique.

	mgr		mgr
16 mai.....	8,159	27 avril....	8,250
18 »	8,173	14 mai.....	8,247
29 »	8,170	20 »	8,258

La burette n'étant pas cylindrique, on déterminait le titre en deux points de la burette : la première colonne donne le titre pour l'intervalle de 10^{cc} à 20^{cc}, la deuxième pour celui de 30^{cc} à 40^{cc}.

Dans les premières séries d'expériences, l'acide libre restant à la fin de l'expérience était dosé volumétriquement en solution aqueuse, en employant comme indicateur

une solution de tournesol, préparée d'après MM. Berthelot et Mohr, et ajoutant de l'eau de baryte jusqu'à la couleur bleue, comme le prescrit M. Merz. Cette méthode donne des résultats corrects quand on opère avec des alcools dont les éthers sont solubles dans l'eau. L'insolubilité des alcools et des éthers dans l'eau, comme nous verrons plus loin, ne permet pas d'appliquer cette méthode, car on obtient moins d'acide libre restant, et, par conséquent, on conclut qu'il s'est combiné plus d'acide avec l'alcool qu'il n'y en a en effet. Dans les essais décrits plus loin, j'ai dosé l'acide libre, en solution alcoolique, en employant comme indicateur l'acide rosolique (dans une solution alcoolique). On procédait de la manière suivante. L'essai pour l'éthérification terminé, on brisait le petit tube dans une fiole bouchée hermétiquement et contenant de 30^{cc} à 40^{cc} d'alcool (95° Tr.). On titrait dans la fiole en ajoutant de 4 à 5 gouttes d'une solution alcoolique très faible d'acide rosolique. La fin de l'analyse se déclarait par la teinte rouge violacé que prend la liqueur. On pouvait l'apprécier très aisément, quoique la liqueur eût montré auparavant quelques teintes intermédiaires. Comme exemple, je cite un des dosages d'acide acétique par la méthode ci-dessus décrite :

Pris, $0^{gr},1757$ d'acide acétique; dosé, $0^{gr},1755$.

Passons maintenant à la comparaison des dosages effectués en solution aqueuse en présence du tournesol avec les dosages faits en solution alcoolique avec l'acide rosolique comme indicateur. Quand les systèmes à analyser sont homogènes, les deux méthodes de dosage ne montrent aucune différence. Ainsi le même échantillon d'acide acétique fut analysé en solution aqueuse avec un résultat complètement concordant au dosage précédent :

Pris, $0^{gr},1834$ d'acide acétique; dosé, $0^{gr},1838$.

Les systèmes non homogènes donnent des chiffres différents quand on les dose des deux manières. Si l'alcool ou l'éther formé est insoluble dans l'eau, le dosage en solution aqueuse donne un résultat plus élevé que le dosage en solution alcoolique. En voici trois exemples :

	Dosage en solution aqueuse (tournesol).	Dosage en solution alcoolique (ac. rosolique).
Vitesse initiale de l'alc. isobutylique...	45,00	44,60
» à 24 heures » » ...	67,17	66,65
» initiale » octylique.....	47,65	46,59

Pour ces essais comparatifs, on préparait les tubes dans des conditions identiques; or on verra plus loin que dans ces conditions la différence entre les dosages ne s'élève guère à 0,1 pour 100. Ici, au contraire, la différence peut s'élever à 1 pour 100, et les différences sont toujours du même signe. Tous les essais que j'aurai occasion d'énumérer dans le cours de ce Mémoire ont été exécutés en dosant l'acide libre restant, en solution alcoolique en présence d'acide rosolique, et les chiffres donnent la quantité centésimale d'acide éthérifié.

5. *Erreurs de la méthode.* — Nous passerons en revue maintenant les erreurs de la méthode autres que celles qui ont été déjà indiquées, savoir l'erreur du mélange d'alcool et d'acide, l'impossibilité d'avoir une température constante, etc.

D'après les expériences de MM. Berthelot et Péan de Saint-Gilles, je pensais que l'isomérie des alcools et des acides se manifesterait par la limite ou bien par la vitesse de l'éthérification, et de fait ces deux données reflètent toutes les différences de composition et l'isomérie des alcools. Passons en revue la valeur des erreurs de ces déterminations.

Il faut voir d'abord si la méthode donne des résultats constants dans des conditions identiques. On pourrait citer plusieurs exemples pour prouver que cette constance a lieu. Prenons, par exemple, quelques déterminations de la vitesse initiale : c'est ainsi que je nomme, pour abréger, la vitesse de l'éthérification à la fin de la première heure à 154°. Ces déterminations étaient faites avec le même mélange, et les deux tubes étaient suspendus au même crochet de l'appareil. Ainsi la vitesse initiale fut trouvée pour 100 :

Alcool	benzylique.....	37,87	37,95
»	cinnamique.....	37,22	37,20
»	méthylique.....	55,29	55,35

Les deux résultats pour chaque alcool concordent parfaitement.

La détermination de la vitesse initiale exige l'observation exacte du temps. Il y a des alcools dont la vitesse initiale est très grande : elle est, par exemple, pour l'alcool méthylique, égale à 55 pour 100. Si 55 pour 100 d'alcool et d'acide sont éthérifiés dans une heure, il est clair qu'on doit observer avec soin les minutes.

Les essais les plus importants pour caractériser les alcools, la vitesse initiale et la limite de l'éthérification étaient ordinairement déterminés plus d'une fois pour chaque alcool ; les chiffres moyens doivent, à peu de chose près, représenter les chiffres corrects. Les essais isolés diffèrent, car les erreurs présentent des valeurs différentes à chaque essai. Les différences sont les plus grandes pour la détermination de la vitesse initiale, parce que toutes les erreurs sont ici plus grandes que pour la détermination de la limite. Les différences pour la vitesse initiale s'élèvent jusqu'à 1 pour 100, la différence avec la moyenne au maximum à ± 0,5 pour 100. Prenons pour exemple les déterminations de la vitesse initiale pour les alcools suivants :

	Vitesse initiale	
	de l'alcool isobutylique.	de l'alcool méthylique.
1.....	44,24	56,13
2.....	44,60	55,14
3.....	44,24	55,41
Moyenne....	44,36	55,56

Dans le premier exemple, les données ne diffèrent que de ± 0,2 pour 100 de la moyenne, dans le second de ± 0,5 pour 100. Le premier exemple est pris entre les meilleures déterminations, le second entre les plus mauvaises.

Les erreurs lors de la détermination de la limite étant plus petites, l'écart entre les essais n'est pas si considérable; ils diffèrent ordinairement au maximum de ± 0,4 pour 100 de la moyenne. Citons aussi deux exemples, le premier pris entre les déterminations les plus mauvaises, le second entre les meilleures :

	Limite des systèmes	
	isobutylacétique.	méthylacétique.
1.....	67,12	69,59
2.....	67,42	69,59
3.....	67,01	69,61
4.....	67,51	69,47
5.....	67,77	69,71
6.....	67,47	69,46
7.....	»	69,71
Moyenne....	67,38	69,59

Une description aussi minutieuse de la méthode employée pour l'étude des phénomènes d'éthérification des alcools isomères m'a paru nécessaire, afin de mettre le lecteur au point de pouvoir juger la méthode employée et d'apprécier la justesse des résultats.

Je ne terminerai pas ce Chapitre sans remercier tous ceux qui ont contribué à ce travail en me prêtant les

alcools, parfois très rares, nécessaires à mes essais. Leurs noms seront donnés plus tard. C'est à la section de M. Boutlerow, du laboratoire de notre Université, ainsi qu'au laboratoire de l'Université de Kazan, de M. A. Saytzeff, que je suis le plus redevable.

DEUXIÈME PARTIE.

SUR LA FORMATION DES ÉTHERS ACÉTIQUES DES ALCOOLS PRIMAIRES.

La formation des éthers acétiques a été étudiée pour les alcools primaires suivants :

Alcool méthylique,
Alcool éthylique,
Alcool propylique,
Alcool butylique normal,
Alcool isobutylique,
Alcool octylique normal,
Alcool cétylique.

On n'a pas fait d'expériences avec l'alcool amylique de fermentation, car les recherches récentes ont montré sa complexité. Pour les alcools primaires non saturés, je ne pouvais faire d'expériences que pour les suivants :

Alcool allylique,
Alcool benzylique,
Alcool cinnamique.

Les garanties de pureté des alcools seront énumérées avec la description détaillée des essais. Le plus difficile est d'avoir les alcools complètement anhydres. Pour les sécher on employait exclusivement de la baryte, en opérant différemment suivant les alcools. Il y a peu d'indices pour reconnaître l'état de dessiccation des alcools, car la constance du point d'ébullition est insuffisante; la détermination du poids spécifique ne peut pas être appliquée dans tous les cas,

souvent faute de matière. J'ai procédé de la manière suivante. La totalité de l'alcool, parfaitement pur, à point d'ébullition fixe, était mise sur de la baryte, et, après dessiccation et distillation, on faisait l'essai d'éthérification; l'alcool restant était de nouveau traité par de la baryte. Si l'essai d'éthérification fait avec l'échantillon séché deux fois concordait avec le premier, les expériences avec l'alcool étudié étaient considérées comme correctes. S'il y avait une différence, on séchait l'alcool une troisième fois, jusqu'à ce que les résultats de l'éthérification fussent constants. Il était rare d'avoir des chiffres corrects pour le premier essai. Dans les expériences qui sont discutées plus loin, les séries pour chaque alcool sont par conséquent faites avec des alcools traités par de la baryte à chaque série, et leur concordance est la meilleure preuve de la pureté des substances employées.

Alcool méthylique CH^3, HO. — L'alcool méthylique pur commercial était transformé par la méthode d'Erlenmeyer en oxalate de méthyle, et ce dernier éther purifié fut décomposé par la soude. L'alcool obtenu fut séché sur du carbonate de potasse et deux fois sur de la chaux vive à l'ébullition. Pour l'étude de l'éthérification, l'échantillon fut séché sur de la baryte; la dernière agit sur l'alcool méthylique avec élévation de température et formation d'alcoolate. Après deux jours on distilla l'alcool, et l'on fit l'expérience. Séché une deuxième fois, l'alcool méthylique donna des résultats identiques avec les premiers.

Éthérification du système méthylacétique. — Facteur, 0,6521.

Séries.	Facteurs.
1.....	0,6524
2.....	0,6526

Séries.	1^h	4^h	7^h	10^h	14^h
1.....	56,13 55,14	66,80	69,26	69,48	»
2.....	55,41	»	»	»	69,45

Séries.	24h	48h	72h	120h	144h
1.....	69,08	69,40	69,44	»	69,59
2.....	»	»	»	69,59	69,61

	168h	192h	216h
1.....	»	69,71	69,71
2.....	69,47	69,46	»

La vitesse initiale est en moyenne égale à 55,59. La limite du système méthylacétique se trouve égale en moyenne à 69,59. Ce chiffre diffère de 2 pour 100 de celui donné par MM. Berthelot et Péan de Saint-Gilles; ces auteurs n'ont fait avec le système méthylacétique qu'une expérience qui dura vingt-cinq heures à 208° et qui a donné pour limite 67,5. Pour la moyenne de la limite on a pris les essais à partir de cent vingt heures, car auparavant, à cause des petites différences, il ne serait pas facile, dans plusieurs cas, de savoir si l'on est arrivé à la limite. La même remarque est à faire pour les limites des alcools suivants.

Alcool éthylique $(CH^3)CH^2HO$. — Après la dessiccation sur de la chaux, l'alcool fut traité par la baryte pendant plusieurs jours.

Éthérification du système éthylacétique. — Facteur, 0,5660.

Séries.	Facteurs.
3.....	0,5658
4.....	0,5661
5.....	0,5662
6.....	0,5671
7.....	0,5657

Séries.	1h	4h	10h	14h	24h
3.....	47,34	63,59	65,75	»	66,01
4.....	47,62	63,85	»	66,08	»
5.....	45,91	»	»	»	65,86

Séries.	48h	72h	120h	144h	216h
3.....	»	66,02	66,38	66,52	»
4.....	66,08	»	66,60	66,85	»
5.....	»	66,02	»	»	66,59
6.....	»	»	»	66,39	»
7.....	»	»	»	66,68	»

La vitesse initiale absolue du système éthylacétique est, en moyenne, égale à 46,95; la limite est égale à 66,57. Ce nombre coïncide parfaitement avec celui qu'ont donné MM. Berthelot et Péan de Saint-Gilles, qui trouvent pour cette limite le nombre 66,5.

Alcool propylique (C^2H^5) CH^2 HO. — Cet alcool provenait de la fabrique de Kahlbaum. Après dessiccation, l'alcool fut distillé avec un déflegmateur; le point d'ébullition était constant de 95°,7 à 96°,5. Il n'y avait pas de produits bouillant plus bas ou plus haut. Les deux séries d'expériences sont, comme d'ordinaire, exécutées avec de l'alcool consécutivement traité avec de la baryte.

Éthérification du système propylacétique. — Facteur : 0,500.

Séries.	Facteurs.
8.....	0,5000
9.....	0,4996

Séries.	1h	4h	7h	10h	14h	24h
8.....	46,92	62,79	»	66,32	»	66,23
9.....	»	»	65,29	»	66,16	»

	48h	72h	96h	120h	144h	168h
8.....	66,37	66,59	66,80	»	66,66	67,03
9.....	66,71	»	»	66,54	67,06	67,11

La vitesse initiale absolue est égale à 46,92; la limite de ce système est, en moyenne, égale à 66,85.

Alcool butylique normal (CH^3 CH^2 CH^2) CH^2 HO. — L'échantillon de cet alcool m'a été donné par M. le profes-

seur A. Saytzeff. Le point d'ébullition était indiqué à 114°-117°. Après la dessiccation sur de la baryte, la quantité n'était suffisante que pour une seule série d'expériences.

Éthérification du système butylacétique. — Facteur : 0,4477.

Série.	Facteur.
10.....	0,4479

Série.	1h	10h	24h	120h	144h	168h	192h
10.	46,85	65,77	65,93	67,12	67,26	67,39	67,45

La vitesse initiale est 46,85 ; la limite (en moyenne) est égale à 67,30.

Alcool isobutylique $[(CH^3)^2CH]CH^2HO$. — L'alcool provenait de la fabrique de Kahlbaum. Après dessiccation et quelques distillations, le point d'ébullition était devenu constant de 107°,6 à 108°,2. Son poids spécifique à 0° était égal à 0,8167. Je crois devoir mentionner pour cet alcool tous les essais que j'ai faits pour m'assurer de sa pureté et de son état de dessiccation, car c'est avec cet alcool que j'ai poursuivi l'étude de l'influence des acides sur la formation des éthers composés. Après la onzième série, l'alcool fut de nouveau traité pendant quelques jours par de la baryte à froid (l'alcoolate ne se forme qu'en chauffant l'alcool avec de la baryte) ; le point d'ébullition était resté le même, le poids spécifique à 0° était 0,8167. Traité une troisième fois par la baryte, l'alcool montrait toujours le même point d'ébullition ; son poids spécifique était, à 0°, égal à 0,8168. Pour pouvoir être sûr que l'alcool ne contenait pas d'éthers composés, une portion fut traitée par la potasse ; après la purification, l'alcool se montra doué du même point d'ébullition ; son poids spécifique n'était pas changé (0,8168 à 0°). Ces garanties sont suffisantes pour constater la pureté complète de l'alcool employé.

Éthérification du système isobutylacétique. — Facteur, 0,4477.

Séries.	Facteurs.
11.....	0,4477
12.....	0,4473
13.....	0,4481
14.....	0,4483

Séries.	1h	4h	7h	10h	14h	24h
11.. ..	»	61,21	»	65,90	»	66,56
12.....	44,24	»	64,70	»	66,30	»
13.....	44,60	»	»	»	»	67,17
14.....	44,24	»	»	»	»	»

	48h	96h	120h	144h	168h
11.....	»	»	67,12	67,51	»
12.....	66,50	»	»	»	»
13.....	»	»	67,42	»	67,77
14.....	»	67,15	67,01	»	67,47

La vitesse initiale est égale à 44,36; la limite est à 67,38.

Alcool octylique normal [$CH^3 (CH^2)^6$] $CH^2 HO$. — J'ai employé un alcool provenant des fabriques de Kahlbaum et un autre de Trommsdorff. Les alcools desséchés bouillaient à 194°-196° (sans correction) et donnèrent des résultats identiques à l'éthérification. C'est seulement à l'odorat que l'alcool de Trommsdorff n'avait pas l'odeur aromatique au même degré d'intensité que l'alcool de Kahlbaum.

Éthérification du système octylacétique. — Facteur : 0,3157.

Séries.	Facteurs.
15.....	0,3165
16.....	0,3163

Séries.	1h	4h	7h	10h	24h
15.....	46,59	»	66,92	»	69,25
16.....	»	62,41	»	68,59	»

	48h	72h	120h	144h	168h
15.....	»	71,30	72,24	72,09	72,09
16.....	72,20	»	72,94	»	»

La vitesse initiale est égale à 46,57; la limite est à 72,34.

Alcool cétylique ($C^{15}H^{31}$)CH^2HO. — L'alcool cétylique fut acheté chez MM. Kahlbaum et Trommsdorff; l'alcool de ces deux provenances s'est montré pur. Les points de fusion étaient les mêmes, savoir de 47° à 48°. La pureté a été constatée par des cristallisations fractionnées à l'éther. On fit cristalliser d'abord chaque échantillon en trois fractions, qui, après dessiccation sur de l'acide sulfurique pendant quelques jours, montraient les points de fusion suivants : 47°,5-48°, 47°-47°,5, 47°-47°,5. Les premières fractions des deux échantillons furent réunies et soumises à la cristallisation encore une fois en deux fractions. Leurs points de fusion étaient 47°,5-48° et 47°,5-47°,8. Ces cristallisations montrèrent que le point de fusion restait constant. L'éthal obtenu présentait de belles lamelles blanches avec un éclat argentin.

Le procédé opératoire appliqué aux autres alcools ne pouvait pas être adopté ici. L'alcool cétylique était pesé dans de petits tubes tarés, qui furent soudés après l'addition de la quantité nécessaire d'acide acétique. Après le chauffage dans le bain de glycérine, ces petits tubes étaient traités comme dans les cas précédents. Ce sont seulement des déterminations de la limite que j'ai effectuées avec cet alcool.

Éthérification du système cétylacétique.

Séries.	Facteurs.
17.....	0,1957
18.....	0,1976
19.....	0,1950
20.....	0,2061

Séries.	144h	192h	216h	308h
17.....	79,59	»	»	»
18.....	»	80,44	»	»
19.....	»	»	82,00	»
20.....	»	»	»	79,56

La limite du système cétylacétique est, en moyenne, égale à 80,39. La moyenne des essais de MM. Berthelot et Péan de Saint-Gilles pour la limite de ce système est 71,0.

Alcool allylique $(C^2H^3)CH^2HO$. — Cet alcool de la fabrique de Kahlbaum était pur, mais contenait de l'eau. On l'a traité par la chaux vive à l'ébullition, puis avec de la baryte. Cette dernière réagit vivement sur l'alcool allylique et forme un alcoolate bien cristallisable. Le point d'ébullition de l'alcool allylique se trouvait de 96° à 97°.

Éthérification du système allylacétique. — Facteur : 0,5084.

Séries.	Facteurs.
21....	0,5078
22....	0,5086

Séries.	1h	4h	7h	10h	14h	24h
21....	35,96 35,72	54,32	»	58,33	»	»
22.....	35,50	»	58,31	»	59,00	59,13
	48h	72h	120h	144h	168h	192h
21.....	»	58,91	59,28	59,26	»	59,56
22.....	59,36	»	59,38	59,50	59,69	»

La vitesse initiale est égale à 35,72 et la limite à 59,41.

Alcool benzylique $(C^6H^5)CH^2HO$. — L'alcool benzylique fut en partie préparé par le chlorure de benzyle, et provenait de la fabrique de Kahlbaum. Les deux alcools montraient le point d'ébullition de 204° à 206° (sans correction).

Éthérification du système benzylacétique. — Facteur : 0,3571.

Série.	Facteur.
23.....	0,3574

Séries.	1h	4h	10h	24h
23.....	38,64	56,23	60,02	60,25
	48h	120h	144h	168h
23.....	60,36	60,73	60,76	60,76

La vitesse initiale est égale à 38,64; la limite à 60,75. MM. Berthelot et Péan de Saint-Gilles donnent pour la limite de ce système le nombre 63,3.

Alcool cinnamique ($C^6H^5C^2H^2$) CH^2HO. — L'alcool cinnamique provenait de la fabrique de Kahlbaum; son point d'ébullition était de 249° à 254° (sans correction), son point de fusion à 30°. Je n'ai fait qu'une détermination de la vitesse initiale, qui donna les nombres 37,20 et 37,22 (facteur : 0,3098).

Les essais de l'éthérification de divers alcools primaires montrent que les alcools primaires se distinguent par la vitesse ainsi que par la limite de l'éthérification. Ces deux données sont les plus importantes quand il s'agit d'étudier l'influence de l'isomérie des alcools sur la formation des éthers composés.

SUR LA VITESSE D'ÉTHÉRIFICATION DES ALCOOLS PRIMAIRES.

La vitesse d'éthérification des alcools a été l'objet de recherches très détaillées de la part de MM. Berthelot et Péan de Saint-Gilles, qui ont spécialement étudié le rôle des agents physiques, des proportions relatives, etc. Quant à l'influence des divers alcools sur la vitesse de l'éthérification, ces auteurs ont comparé l'éthérification du système éthylacétique avec les systèmes amylacétiques et cétylacétiques à la température ambiante ainsi qu'à 100°. Les expériences faites à 100° ne comprennent qu'un intervalle de temps de quarante heures.

Bien que les auteurs trouvent ce temps trop court, néanmoins ils en tirent la conséquence que la vitesse d'éthérification pour les alcools ci-dessus cités est égale : ce qui n'est vrai que pour les premières heures de l'éthérification des alcools primaires, l'alcool méthylique ainsi que les alcools primaires non saturés exceptés. Quand on

compare la vitesse d'éthérification dans les séries d'alcools, on voit qu'elle change régulièrement avec la composition plus ou moins saturée, avec le poids moléculaire et avec l'isomérie des alcools.

En abordant l'exposé des résultats relatifs à la vitesse de l'éthérification, nous distinguerons la vitesse *absolue* et la vitesse *relative*. La vitesse absolue se déclare par le rapport de la quantité de l'acide ou de l'alcool éthérifié à la quantité totale d'acide ou d'alcool présente; la vitesse relative est le rapport de la quantité éthérifiée à la quantité d'acide ou d'alcool pouvant prendre part à la réaction, c'est-à-dire à la limite du système étudié. La vitesse initiale, que nous envisagerons d'abord, ainsi nommée par abréviation, est la vitesse à la fin de la première heure de l'éthérification à 155°.

D'après la vitesse initiale absolue de leurs systèmes acétiques, les alcools primaires se rangent en trois groupes :

1° L'alcool méthylique;

2° Les alcools primaires saturés ;

3° Les alcools primaires non saturés.

1° Le système méthylacétique a pour vitesse absolue initiale le nombre 55,59. Pas un seul alcool ne montre une vitesse initiale si grande. A ce point de vue, l'alcool méthylique prend une place unique parmi les alcools; d'ailleurs, sa composition le distingue de tous les alcools. La limite pour le système méthylacétique se trouvant élevée, la vitesse initiale relative 80,8 est aussi la plus grande entre les alcools. Il s'ensuit que, dans la première heure de la réaction de l'acide acétique sur l'alcool méthylique, il se forme les $\frac{4}{5}$ de la quantité d'éther acétique qui peut prendre naissance dans ces circonstances, et, dans l'intervalle de sept heures, la réaction peut être regardée comme terminée. La grande aptitude de l'alcool méthylique pour la formation des éthers composés a été signalée plusieurs fois. Les essais d'éthérification précisent la grandeur de

la vitesse, en comparaison avec celle des autres alcools. C'est à la simplicité de la composition de l'alcool méthylique, qui le distingue de tous les alcools, qu'on doit attribuer cette place à part que l'alcool méthylique occupe en regard de l'éthérification des alcools primaires.

2° La vitesse initiale absolue pour les alcools primaires saturés dont on a fait l'étude donne des nombres très rapprochés pour les alcools primaires normaux. Les divergences étant dans les limites d'erreur d'expérience, il est possible que la vitesse initiale soit égale. Voici les nombres trouvés :

	I (1).	II.	Moyenne.
Alcool éthylique.....	46,60	46,95	46,81
Alcool propylique.....	46,39	46,92	46,50
Alcool butylique normal..	»	46,85	46,85
Alcool octylique.....	46,56	46,59	46,57

L'alcool cétylique ne se prêtant pas bien à une expérience pareille, elle n'a pas été exécutée. Ainsi, les alcools primaires ont une vitesse initiale égale à 46,5 ou à 47 pour 100 à peu près. Comme nous le verrons dans un des Chapitres suivants, on pourra employer comme indice des alcools primaires saturés normaux la vitesse initiale absolue de l'éthérification. En comparaison avec les autres séries d'alcools, cette vitesse initiale est la plus grande; par rapport à la vitesse de l'alcool méthylique, elle est de 10 pour 100 moindre.

Pour mieux apprécier les régularités de l'éthérification après la première heure, nous avons exposé nos résultats

(1) Dans cette deuxième Partie, ainsi que dans la troisième de ce Mémoire, je donne deux nombres pour la vitesse de l'éthérification. Le premier est pris dans mon Travail sur le même objet, paru dans les *Mémoires de l'Académie des Sciences de Saint-Pétersbourg,* travail qui donne des nombres vrais pour les vitesses initiales de l'éthérification et des nombres erronés pour les limites. Les causes d'erreurs de ces expériences sont exposées dans le même Recueil.

dans la *Pl. I* par la méthode graphique; sur l'axe des x sont représentés les temps, sur l'axe des y les quantités éthérifiées d'acide. Dans la construction de cette planche, je m'arrête aux essais de cent soixante-huit heures, la plupart des alcools étant arrivés à la limite. La courbe pour le système méthylacétique, se distinguant des autres alcools, est ponctuée. Pour mieux voir les différences des alcools relativement à la vitesse initiale, on n'a pas joint les vitesses de la première heure avec le zéro du système des coordonnées.

Pour les membres inférieurs de la série des alcools primaires saturés, la vitesse est presque égale pendant les premières heures, comme on le voit d'après le Tableau suivant ou bien sur la Planche :

	1^h	4^h	10^h
Alcool éthylique.....	46,81	63,72	65,75
Alcool propylique.....	46,50	62,70	66,32
Alcool butylique normal.	46,85	»	65,77
Alcool octylique normal..	46,57	62,41	68,59

Dans la dernière colonne seulement se montrent des différences entre les vitesses; mais, comme on est près de la limite, on ne doit pas s'attendre à des différences très prononcées. Les alcools d'un poids moléculaire plus grand l'emportent de plus en plus sur ceux d'un poids moléculaire plus petit. La vitesse absolue de l'alcool octylique vers dix heures est considérablement plus grande que pour les alcools de poids moléculaire plus petit. Ainsi, les vitesses d'éthérification des systèmes acétiques pour les alcools primaires se trouvent en rapport direct avec les poids moléculaires et deviennent plus grandes à mesure que ceux-ci deviennent plus grands.

La représentation graphique de ce résultat est la suivante. D'abord, une seule courbe représente les vitesses de tous les alcools; à la cinquième heure se ramifie la courbe de l'alcool octylique, vers la vingt-quatrième heure celles des alcools

propylique et butylique de la courbe du système éthylacétique. Il est possible que dans les expressions analytiques de ces courbes on trouverait une corrélation.

L'exposé des résultats relatifs à la vitesse absolue n'épuise pas, à mon avis, les particularités de la vitesse de l'éthérification des alcools primaires normaux: il faut considérer encore la vitesse relative.

La vitesse relative initiale pour les alcools saturés primaires est la suivante :

Alcool éthylique.....	70,31
Alcool propylique.....	69,55
Alcool butylique normal.....	69,61
Alcool octylique.....	64,39

Ce Tableau peut être employé pour étudier l'influence du poids moléculaire sur la vitesse de l'éthérification des alcools de la même structure. Les trois premiers systèmes sont homogènes; ils montrent une diminution de la vitesse relative, mais, vu la petitesse des écarts on ne pourrait pas calculer la différence homologue. Le système octylacétique n'est pas homogène à la limite, et par conséquent ne peut pas être employé pour apprécier l'influence du poids moléculaire. Pour les usages pratiques, concernant la détermination de l'isomérie des alcools par leur éthérification, cela n'est pas important, et l'on pourrait user sans restriction de la thèse de la diminution de la vitesse relative de l'éthérification avec l'augmentation du poids moléculaire de l'alcool.

La vitesse relative des heures suivantes de l'éthérification n'était pas déterminée avec une précision pareille à celle avec laquelle était déterminée la vitesse initiale. On peut voir cependant que, pendant toute la durée de la réaction, les vitesses relatives des alcools à grand poids moléculaire sont moindres que pour les alcools avec poids moléculaire plus petit. Il s'ensuit que, en s'élevant dans la

série des alcools, les limites doivent être atteintes de plus en plus tard. Quoique je n'aie pas cherché à préciser le temps indispensable pour l'éthérification complète, on peut confirmer l'énoncé, d'une manière générale, d'après les Tableaux donnés. Le système méthylacétique atteint la limite vers sept heures, pour les alcools suivants vers vingt-quatre ou quarante-huit heures, pour l'alcool octylique encore plus tard.

En discutant l'éthérification des alcools primaires, on n'a pas parlé jusqu'à présent de l'alcool isobutylique. Cet alcool diffère des alcools normaux; ce sera le premier exemple de l'influence de l'isomérie du radical hydrocarboné de l'alcool sur la vitesse de l'éthérification. Quoique la différence de structure de cet alcool primaire avec celle des alcools primaires normaux soit faible, néanmoins elle s'accuse nettement dans la vitesse de l'éthérification de cet alcool.

La vitesse absolue initiale fut trouvée égale à 44,36. Les premiers essais ont donné 45,40; par conséquent, nous avons la moyenne égale à 44,92. En comparaison avec les alcools normaux, la vitesse initiale absolue se trouve amoindrie. La vitesse relative montre le même fait avec plus de netteté. La vitesse initiale relative de l'alcool isobutylique n'est que de 66,66; elle est de 3 pour 100 plus petite que la vitesse initiale relative de l'alcool butylique normal. Dans le courant de ce travail, nous aurons maintes fois l'occasion de démontrer l'abaissement de la vitesse initiale de l'éthérification sous l'influence de l'isomérie, en comparaison avec la vitesse des composés de la structure normale.

La *Pl. I* montre clairement la différence entre les vitesses de l'alcool isobutylique et des autres alcools normaux. Ce n'est que vers dix heures que la courbe (1) du premier se joint aux courbes des derniers, et la vitesse du système

(1) La courbe de ce système est représentée par le trait —.

isobutylacétique devient égale aux vitesses des alcools normaux.

3° L'exposé de la vitesse d'éthérification des alcools *non saturés,* faute de données, est plus pauvre en conséquences; les alcools employés aux essais appartenaient aux différentes séries. Toutefois est-il qu'on y trouve de même quelques régularités montrant l'influence de la composition plus ou moins saturée de l'alcool sur la vitesse de l'éthérification.

La vitesse initiale absolue pour les alcools non saturés qui étaient soumis à l'étude se trouva presque identique, comme le montrent les chiffres obtenus :

	I.	II.	Moyenne.
Alcool allylique.....	36,80	35,72	36,12
Alcool benzylique.....	37,77	38,64	37,98
Alcool cinnamique.....	37,21	»	37,21

En comparant ces valeurs avec celles des alcools saturés, on s'aperçoit de la différence de 10 pour 100 en moins. Comparée aux autres alcools non primaires, la vitesse des alcools primaires non saturés se montre comme la plus grande, et par conséquent très caractéristique pour ces derniers.

Les vitesses initiales relatives sont aussi à peu près égales, savoir :

Alcool allylique.....	60,07
Alcool benzylique.....	62,52

Ces chiffres ne peuvent être comparés entre eux, les alcools étant de différentes séries. Une remarque pour finir : la différence qu'on présume avoir lieu entre les combinaisons dites *aromatiques* et les autres dites *grasses* ne se montre pas dans ces essais; les radicaux aromatiques se comportent comme les autres radicaux non saturés.

SUR LES LIMITES DES SYSTÈMES ACÉTIQUES DES ALCOOLS PRIMAIRES.

Il a été dit plus haut que les limites d'éthérification des divers alcools et acides, d'après les expériences de MM. Berthelot et Péan de Saint-Gilles, sont très voisines de $\frac{2}{3}$ d'équivalent. Pour les systèmes acétiques des alcools primaires, ces auteurs donnent pour limite 66 à 68 pour 100. J'ai déjà dit que la limite d'éthérification est loin d'être constante. Au contraire, l'isomérie des alcools se fait tellement sentir, que, par exemple pour les alcools tertiaires, nous verrons la limite descendre jusqu'à 1 pour 100, tandis que pour l'alcool cétylique elle monte jusque vers 80 pour 100. Loin d'être presque égale, la limite dépend de plusieurs conditions, dont nous ne pourrons exposer l'ensemble que dans un des Chapitres suivants; il s'agit pour le moment de faire ressortir ces conditions une à une.

Par rapport aux limites d'éthérification, les alcools primaires saturés se distinguent des alcools non saturés, comme c'était le cas pour la vitesse d'éthérification.

1° Les limites des systèmes acétiques des alcools primaires saturés ont permis à MM. Berthelot et Péan de Saint-Gilles de faire la remarque suivante : « Si l'on unit un même acide avec divers alcools homologues, l'accroissement de la limite marche à peu près dans le même sens que celui de l'équivalent, résultat qui contraste avec l'identité de vitesse de combinaison que présentent les divers alcools homologues mis en présence d'un même acide, tel que l'acide acétique. »

Nous verrons que la première moitié de cette remarque est vraie, et la relation entre les limites et les poids moléculaires des alcools sera exposée tantôt. Quant au contraste qu'aperçoivent MM. Berthelot et Péan de Saint-Gilles, il n'a pas lieu; il a été montré que les vitesses

d'éthérification, pour les alcools de structure analogue, croissent avec les poids moléculaires.

Pour les limites des systèmes acétiques des alcools primaires saturés, j'ai obtenu les nombres suivants :

Alcool méthylique CH^4O.....	69,59
Alcool éthylique C^2H^6O.....	66,57
Alcool propylique C^3H^8O.....	66,85
Alcool butylique normal $C^4H^{10}O$	67,30
Alcool isobutylique $C^4H^{10}O$....	67,38
Alcool octylique $C^8H^{18}O$.....	72,34
Alcool cétylique $C^{16}H^{34}O$.....	80,39

A part l'alcool méthylique, qui, comme c'était le cas pour la vitesse d'éthérification, diffère des autres membres de la série, à partir de l'alcool éthylique, la limite monte, le poids moléculaire devenant plus grand.

On doit avoir en vue que, les deux derniers systèmes exceptés, tous les autres sont d'une parfaite homogénéité à 155°. Les différences entre les limites de ces derniers ne peuvent être attribuées qu'à l'influence du poids moléculaire, les autres conditions étant strictement les mêmes.

L'alcool butylique normal montre la même limite que l'alcool isobutylique. Ainsi, pour ces alcools, l'influence de l'isomérie s'exerce seulement sur la vitesse d'éthérification et ne s'étend pas sur la limite du système. Dans les Chapitres suivants, nous discuterons encore cet énoncé.

2. La non-saturation des alcools primaires se manifeste par un abaissement notable de la limite. Rappelons qu'avec la vitesse d'éthérification le cas était le même. Voici les déterminations des limites des systèmes acétiques des alcools non saturés :

Alcool allylique C^3H^6O.....	59,41
Alcool benzylique C^7H^8O.....	60,75

Ces nombres ne sont pas comparables, les alcools appartenant aux différentes séries. Faisons seulement quelques comparaisons entre les limites des alcools saturés avec le même nombre d'atomes de carbone dans la molécule. La limite de l'alcool allylique diffère de 7,5 pour 100 de la limite de l'alcool propylique; les séries auxquelles ces alcools appartiennent se suivent immédiatement l'une l'autre. En faisant la même comparaison pour l'alcool benzylique avec l'alcool heptylique, on trouverait une différence plus grande.

Il s'ensuit manifestement que la non-saturation de l'alcool abaisse la limite ; les résultats numériques sont encore trop peu nombreux pour pouvoir ériger en une régularité empirique les chiffres obtenus.

Les limites des alcools primaires saturés sont les plus hautes entre les limites des différents alcools; une détermination de la limite peut démontrer la nature primaire d'un alcool saturé. Il s'ensuit de ces recherches que dans la classe des alcools primaires la valeur numérique de la limite se modifie d'après la saturation ou la non-saturation, c'est-à-dire avec la composition de l'alcool, et dans les séries avec le poids moléculaire. Nous apprendrons dans les Chapitres suivants les autres conditions gouvernant le phénomène de la limite. Dès à présent déjà on peut contester l'assertion de MM. Berthelot et Péan de Saint-Gilles, regardée par eux comme un résultat fondamental de leurs recherches, que « les proportions équivalentes d'acide et d'alcool qui entrent en combinaison sont presque indépendantes de la nature spéciale de l'acide et de l'alcool ».

TROISIÈME PARTIE.

SUR LA FORMATION DES ÉTHERS ACÉTIQUES DES ALCOOLS SECONDAIRES.

Les recherches sur l'éthérification des alcools secondaires ont été faites sur les alcools suivants de la série saturée $C^nH^{2n+2}O$:

Diméthylcarbinol (alcool isopropylique) C^3H^8O,
Éthylméthylcarbinol (alcool butylique secondaire) $C^4H^{10}O$,
Isopropylméthylcarbinol $C^5H^{12}O$,
Diéthylcarbinol $C^5H^{12}O$.
Hexylméthylcarbinol (alcool caprylique) $C^8H^{18}O$.

Des alcools secondaires non saturés, je pouvais faire l'étude de l'éthérification des alcools suivants, représentant les séries $C^nH^{2n}O$ et $C^nH^{2n-2}O$.

Vinyléthylcarbinol $C^6H^{10}O$,
Diallylcarbinol $C^5H^{12}O$.

J'ai fait encore quelques expériences avec le benzhydrol (diphénylcarbinol); mais, faute de substance, elles restèrent inachevées.

Les expériences avec les alcools secondaires ont été exécutées de la même manière que celles avec les alcools primaires; les séries d'expériences pour divers alcools signifient, comme il a été dit antérieurement, que l'alcool était traité successivement avec de la baryte.

Diméthylcarbinol (alcool isopropylique) $(CH^3)^2CHHO$. — L'alcool isopropylique provenait de la fabrique de Kahlbaum. Après dessiccation, l'alcool montrait un point d'ébullition constant, de 80° à 81°. Avec de la baryte, cet alcool donne à froid un alcoolate cristallin.

Éthérification du système isopropylacétique. — Facteur : 0,500.

Séries.	Facteurs.
24.....	0,4996
25.....	0,5000
26.....	0,5011
27.....	0,5005
28.....	0,5008

Séries.	1h	2h	4h	7h	14h
24.....	26,28	37,57	»	»	56,13
25.....	25,60	36,29	52,82	55,99	»
26.....	25,29	»	»	»	»
27.....	27,24	»	»	»	57,38
28.....	28,22	»	»	»	»

	24h	48h	72h	96h	120h
24.....	59,75	59,18	59,78	»	»
25.....	58,95	60,09	60,23	60,99	»
26.....	»	»	60,05	60,51	61,50
27.....	»	»	»	»	60,32
28.....	59,79	»	»	»	59,98

	144h	168h	192h
24.....	»	»	»
25.....	»	»	»
26.....	»	»	»
27.....	60,25	60,79	60,68
28.....	60,24	60,24	60,76

La vitesse initiale de ce système est égale à 26,53; la limite est égale à 60,52. Pour ce système, ainsi que pour les suivants, on comptera, pour la limite, les essais à partir de cent vingt heures, comme on l'a fait dans la deuxième Partie de ce Mémoire.

Éthylméthylcarbinol $(C^2H^5)(CH^3)CH\,HO$. — L'alcool butylique secondaire a été préparé par Mme O. Rukavischnikoff, par la méthode de G. Wagner (1), en traitant l'al-

(1) *Journal de la Société chimique russe*, 1re série, t. VIII, p. 37.

déhyde acétique par le zinc-éthyle. Le point d'ébullition de l'alcool était de 98° à 99°. L'alcool donne avec de la baryte un alcoolate à froid.

Éthérification du système butylacétique secondaire. — Facteur : 0,4477.

Séries.	Facteurs.
29.....	0,4473
30.....	0,4473
31.....	0,4475

Séries.	1h	4h	7h	10h	14h
29..	22,43 / 22,85	»	51,28	»	»
30..	22,86	44,34	»	55,58	»
31..	22,11	»	51,74	»	56,83
	24h	36h	48h	72h	96h
29..	58,09	»	58,95	58,58	»
30..	»	59,08	»	»	59,53
31..	»	58,12	»	»	»
	120h	144h	168h		
29..	58,97	59,06	59,24		
30..	59,80	59,63	59,91		
31..	58,43	58,99	59,29		

La vitesse initiale est égale à 22,56, et la limite à 50,28, moyenne des neuf dernières expériences.

Isopropylméthylcarbinol $[(CH^3)^2CH](CH^2)CHHO$. — Cet alcool m'était donné dans deux échantillons par MM. A. Wichnegradsky et W. Winogradoff. M. Wischnegradsky (1) l'a obtenu en traitant l'isopropylméthylkétone par l'amalgame de sodium ; M. W. Winogradoff (2) en a fait la synthèse par l'action du zinc-méthyle sur le bromure de bromacétyle. L'échantillon de M. Wischnegradsky a servi

(1) *Journal de la Société chimique russe*, t. IX, p. 158.
(2) *Ibid.*, t. IX, p. 255.

pour les expériences préliminaires; les chiffres ci-dessous mentionnés étaient obtenus avec l'alcool de M. Winogradoff. Le point d'ébullition de cet alcool était de 112° à 113°,5.

Éthérification du système isopropylméthylcarbinolacétique.

Facteur : 0,4054.

Séries.	Facteurs.
32.....	0,4069
33.....	0,4052
34.....	0,4059
35.....	0,4056
36.....	0,4054

Séries.	1h	2h	4h	7h	10h
32.....	19,39	28,85	40,97	49,48	»
33.....	19,45	»	»	»	53,03
34.....	20,02	»	»	»	»
35.....	17,18	»	»	47,08	»
36.....	18,73	»	42,78	»	»

	14h	24h	48h	72h	96h
32.....	56,00	57,46	58,77	57,91	58,39
33.....	»	58,44	»	»	»
34.....	»	57,53	57,83	»	57,93
35.....	»	57,26	»	»	»
36.....	54,53	»	»	»	»

	120h	144h	168h	192h
32.....	»	»	»	»
33.....	»	»	»	»
34.....	58,19	58,25	»	»
35.....	59,24	59,75	60,36	60,15
36.....	59,04	59,04	59,07	59,70

La vitesse initiale est égale à 18,95, la limite à 59,31.

Diéthylcarbinol $(C^2H^5)^2CHHO$. — Cet alcool était préparé par Mme Rukavischnikoff, par le procédé de M. A. Saytzeff, en traitant l'éther éthylformique par le zinc et l'iodure d'éthyle. Le point d'ébullition du diéthylcarbinol était situé entre 116°,5-117°.

Éthérification du diéthylcarbinol et de l'acide acetique.
Facteur : 0,4054.

Séries.	Facteurs.
37.....	0,4052
38.....	0,4048

Série.	1h.	7h.	14h.	24h.	36h.
37.....	17,07 / 16,85	»	»	»	»
38.....	16,86	46,39	52,68	55,79	57,67

	120h	144h	168h	192h
37.....	»	59,10	58,79	60,30
38.....	57,98	58,68	58,61	58,18

La vitesse initiale est égale à 16,93, la limite est égale à 58,66.

Hexylméthylcarbinol $[(CH^3)(CH^2)^5](CH^3)CHHO$. — L'alcool caprylique était préparé avec l'acétate caprylique qui provenait de la fabrique de Trommsdorff, et montrait le point d'ébullition de 185° à 195°. L'éther acétique était décomposé par la soude faiblement alcoolique et l'alcool traité plusieurs fois par de la potasse. L'alcool caprylique avait pour point d'ébullition 179°,8 (non corrigé).

Éthérification du système caprylacétique. — Facteur : 0,3157.

Séries.	Facteurs.
39.....	0,3156
40.....	0,3166
41.....	0,3167

Séries.	1h	7h	14h	24h	36h
39.....	20,37	49,78	»	54,88	58,91
40.....	21,44	»	55,28	»	»
41.....	21,76	»	»	»	»

	120h	144h	168h	192h
39.....	59,93	61,94	63,34	63,03
40.....	60,67	61,42	61,32	62,86
41.....	62,70	62,54	62,55	»

La vitesse initiale est égale à 21,19 et la limite à 62,03. Le système caprylacétique n'est pas homogène à 155°.

Éthylvinylcarbinol $(C^2H^3)(C^2H^5)CHHO$. — Cet alcool a été découvert par M. G. Wagner [1] en agissant par le zinc-éthyle sur l'acroléine. L'échantillon qui m'était gracieusement offert par l'auteur fut celui avec lequel on fit l'analyse. D'après les données de l'éthérification, cet alcool présente un alcool secondaire non saturé.

Éthérification du système éthylvinylcarbinolacétique.

Facteur : 0,4109.

Série.	Facteur.
42.....	0,4109.

Série.	1h	7h	14h	24h
42.....	14,90 14,81	43,37	49,69	51,75
	120h	144h	168h	192h
42.....	51,53	52,41	52,11	52,94

La vitesse initiale est égale à 14,85 et la limite à 52,25.

Diallylcarbinol $(C^3H^5)^2CHHO$. — L'obligeance de M. A. Saytzeff m'a mis dans la possibilité de faire des expériences avec cet alcool. Le point d'ébullition était de 149° à 151°; selon le conseil de M. Saytzeff, l'alcool fut encore une fois traité par la baryte.

Éthérification du système diallylcarbinolacétique.

Facteur : 0,3488.

Sérié.	Facteur.
43.....	0,3577.

Série.	1h	120h	144h	168h
43.....	10,31	49,34	50,61	50,40

La vitesse initiale est égale à 10,31, et la limite à 50,12.

---

(1) *Journal de la Société chimique russe*, 1re série, t. IX, p. 125.

SUR LA VITESSE D'ÉTHÉRIFICATION DES ALCOOLS SECONDAIRES.

1. L'éthérification des alcools secondaires est soumise aux mêmes conditions dont nous avons déjà étudié l'influence sur les alcools primaires. L'influence de l'isomérie, du poids moléculaire, de la composition, plus ou moins éloignée de la série saturée, se prononce sur la vitesse de l'éthérification des alcools secondaires ainsi que sur leur limite.

Par rapport à la vitesse de l'éthérification, les alcools secondaires saturés se distinguent des alcools secondaires non saturés et se distinguent entre eux d'après l'isomérie de leur radical hydrocarboné.

Considérons en premier lieu la vitesse initiale *absolue* des trois alcools secondaires saturés de structure analogue :

Diméthylcarbinol	26,53
Éthylméthylcarbinol	22,59
Hexylméthylcarbinol	21,19

Le diméthylcarbinol offre la plus grande vitesse initiale; l'éthylméthylcarbinol en a une de 4 pour 100 plus petite; l'hexylméthylcarbinol égale presque l'éthylméthylcarbinol en vitesse initiale. La vitesse initiale absolue des alcools primaires montrait les mêmes régularités : une vitesse plus grande pour le premier membre de la série, puis des valeurs presque constantes. Pour les alcools secondaires, elle serait à peu près de 22 pour 100.

L'influence de l'isomérie sur la vitesse initiale de l'éthérification s'annonce clairement en abaissant la vitesse initiale. Ainsi la dernière se trouve égale à

Isopropylméthylcarbinol	18,95
Diéthylcarbinol	16,93

La différence dans la vitesse initiale absolue de l'éthérification des alcools secondaires et des alcools primaires

est très grande ; elle est de 25 à 30 pour 100, suivant les alcools comparés. La vitesse initiale absolue constitue, par conséquent, un indice pour distinguer les alcools primaires et les alcools secondaires.

Dans la représentation graphique des résultats de l'éthérification des alcools secondaires (*Pl. II*), pour mieux montrer les différences dans la vitesse initiale des alcools, les observations de la première heure ne sont pas rejointes avec le zéro du système des coordonnées.

La marche suivante d'éthérification des alcools secondaires diffère des alcools primaires, comme on le voit en comparant ou bien les données numériques ou bien la représentation graphique de ces résultats. Pour les alcools primaires, une seule courbe pouvait représenter leur vitesse absolue initiale, ainsi que celle pour les premières heures d'éthérification ; puis, le poids moléculaire devenant plus grand, les vitesses absolues devenaient plus grandes aussi, et de la courbe première se ramifiaient les courbes des alcools, celles des alcools à grand poids moléculaire en premier lieu. Dans chaque courbe, la vitesse absolue diminue très vite. Voici le Tableau de l'éthérification des alcools primaires. Les alcools secondaires, dont les vitesses absolues initiales étaient beaucoup moindres que celles des alcools primaires, montrent des vitesses absolues d'abord égales avec les alcools primaires, puis plus grandes que celles de ces derniers, et les courbes s'entre-croisent. Il sera suffisant de comparer la marche de l'éthérification des alcools propylique et isopropylique :

Alcool propylique, vitesse de la première heure.....	46,92
» » quatrième heure.....	62,79
Différence.....	15,87
Alcool isopropylique, vitesse de la première heure...	26,53
» » quatrième heure..	52,82
Différence.....	26,29

A la quatrième heure, la vitesse de l'alcool isopropylique est beaucoup plus grande ; dans cet intervalle de temps, les alcools secondaires s'éthérifient plus que les alcools primaires, de sorte que le temps de l'éthérification complète pour les alcools secondaires ne diffère guère de celui des alcools primaires.

Les vitesses initiales *relatives* des alcools secondaires montrent de l'analogie avec celles des alcools primaires ; à mesure que le poids moléculaire de l'alcool s'élève, pour les alcools de structure analogue, ou bien par le fait de l'influence de l'isomérie, les vitesses relatives diminuent. Voici les vitesses relatives initiales des alcools secondaires :

Diméthylcarbinol.....	43,85
Éthylméthylcarbinol.....	38,10
Hexylméthylcarbinol.....	34,16
Isopropylméthylcarbinol..	31,95
Diéthylcarbinol.....	28,86

Comparée à la vitesse initiale relative des alcools primaires, la vitesse se montre environ de 30 pour 100 plus faible pour les alcools de poids moléculaires égaux. Prenons un seul exemple :

	Vitesse initiale relative.
Alcool butylique.....	69,61
Éthylméthylcarbinol.....	38,10

Pour les alcools secondaires, autres termes de la série, cette différence à la comparaison serait encore plus grande. La différence entre les vitesses relatives des alcools primaires et secondaires diminue à mesure que l'éthérification procède.

2. La vitesse d'éthérification des alcools secondaires *non saturés* confirme ce que nous avons observé pour les alcools

primaires non saturés. La vitesse initiale absolue s'amoindrit en comparaison avec les alcools saturés, comme le montrent les données suivantes pour la vitesse initiale absolue :

Éthylvinylcarbinol..	14,85
Diallylcarbinol.....	10,60

Peut-être la vitesse initiale dans la classe des alcools secondaires diminuera régulièrement avec l'éloignement de la série saturée, mais les chiffres donnés ne peuvent pas trancher cette question, et, du reste, les alcools primaires non saturés ne nous ont pas montré cette relation. La différence entre les vitesses des alcools non saturés et des alcools saturés est beaucoup plus petite ici qu'elle ne l'était dans la classe des alcools primaires. En comparant les alcools à 5^{at} de carbone, l'isopropylméthylcarbinol et l'éthylvinylcarbinol, nous n'avons qu'une différence de 2 à 5 pour 100 dans la vitesse initiale, tandis que cette différence entre les alcools propylique et allylique s'élevait à 11 pour 100 de moins pour le dernier.

Les vitesses relatives initiales sont aussi beaucoup plus etites que celles des alcools primaires. Voici les données pour les alcools secondaires :

Éthylvinylcarbinol..	28,42
Diallylcarbinol.....	21,14

SUR LES LIMITES DES SYSTÈMES ACÉTIQUES DES ALCOOLS SECONDAIRES.

La saturation ou la non-saturation des alcools ayant une grande influence sur la valeur de la limite, nous commencerons par l'appréciation des limites des systèmes acétiques des alcools secondaires saturés. Le Tableau suivant montre les limites des systèmes acétiques des alcools secon-

daires, ainsi que les limites des alcools primaires normaux correspondants.

	Alcools secondaires.	Alcools primaires.
Diméthylcarbinol C^3H^8O.....	60,52	66,85
Éthylméthylcarbinol $C^4H^{10}O$.....	59,28	67,35
Isopropylméthylcarbinol $C^5H^{12}O$..	59,31	»
Diéthylcarbinol $C^5H^{12}O$.....	58,66	»
Hexylméthylcarbinol $C^6H^{18}O$.....	62,03	72,34

Tandis que les limites des alcools primaires montent avec l'augmentation du poids moléculaire, les alcools secondaires ne montrent pas une relation pareille. L'hexylméthylcarbinol, formant un système non homogène, ne peut pas servir pour démontrer l'existence de cette relation. Les limites indiquées ne peuvent servir à déduire l'influence du poids moléculaire de l'alcool sur la limite, car les limites trouvées montrent déjà l'influence de l'isomérie du radical hydrocarboné. En étudiant les limites de l'alcool butylique normal et de l'alcool isobutylique, nous n'avons remarqué aucune différence dans la limite, trouvée pour le premier à 67,30 pour 100 et pour le second à 67,38 pour 100. Les alcools amyliques secondaires, dont les limites sont données plus haut, montrent une différence de 0,65 pour 100 entre leurs limites. L'étude de l'influence de l'isomérie des acides sur la formation des éthers composés montre indubitablement que l'influence de l'isomérie du radical hydrocarboné peut faire varier la valeur de la limite.

La différence des limites des alcools primaires et secondaires est très grande et varie, selon l'alcool comparé, de 7 à 10 pour 100 à peu près. Il va sans dire que la différence entre les limites peut constituer un indice caractéristique des alcools primaires et secondaires. J'exposerai plus tard les règles pour la diagnose de l'isomérie des alcools d'après les phénomènes de l'éthérification.

Les alcools secondaires non saturés présentent les limites suivantes :

Éthylvinylcarbinol $C^5H^{10}O$..	52,25
Diallylcarbinol $C^7H^{12}O$.....	50,12

Les relations entre la non-saturation de la série et la limite, que nous avons indiquées à propos des alcools primaires, se trouvent de nouveau confirmées. La limite de l'éthylvinylcarbinol est de 7 pour 100 à peu près moindre que celle des alcools amyliques secondaires. La même différence a été trouvée entre les limites des alcools propylique et allylique.

Ces recherches montrent clairement l'influence qu'exerce l'isomérie des alcools sur la marche du phénomène d'éthérification en général, sur sa vitesse et sa limite, et confirment les régularités trouvées à l'étude de l'éthérification des alcools primaires. Dès à présent, nous pourrons annoncer que, de toutes les conditions qui gouvernent le phénomène de l'éthérification, c'est la nature primaire, secondaire ou tertiaire de l'alcool qui exerce la plus grande influence.

QUATRIEME PARTIE.

SUR LA FORMATION DES ÉTHERS ACÉTIQUES DES ALCOOLS TERTIAIRES.

Pour l'étude de l'éthérification des alcools tertiaires, j'avais à ma disposition de nombreux représentants de cette classe d'alcools.

I. *De la formation des éthers acétiques des alcools tertiaires saturés.* — Dans cette partie de mon Travail, j'étudie principalement la réaction de la formation des éthers tertiaires, qui est beaucoup plus compliquée pour les alcools tertiaires qu'elle ne l'est pour les alcools primaires

et secondaires. Cette étude a conduit, en outre, à penser que les éthers composés des alcools tertiaires présentent le phénomène de la dissociation.

II. En étudiant l'*éthérification des alcools tertiaires non saturés*, on avait en vue de rechercher l'influence de la composition de l'alcool tertiaire sur la formation de son éther composé.

III. L'intérêt principal de ce Chapitre traitant de la *formation des éthers composés des phénols*, se trouve dans l'indication de l'analogie la plus complète entre les phénomènes de l'éthérification des alcools tertiaires et des phénols.

I.

FORMATION DES ÉTHERS ACÉTIQUES DES ALCOOLS TERTIAIRES SATURÉS.

Pour faire l'étude de l'éthérification des alcools tertiaires saturés, j'avais à ma disposition les alcools suivants :

Triméthylcarbinol	$(CH^3)^3 C, HO$
Éthyldiméthylcarbinol....	$(C^2H^5)(CH^3)^2 C, HO$
Diéthylméthylcarbinol...	$(C^2H^5)^2(CH^3) C, HO$
Propyldiméthylcarbinol..	$(CH^3, CH^2, CH^2)(CH^3)^2 C, HO$
Isopropyldiméthylcarbinol	$[(CH^3)^2(CH)](CH^3)^2 C, HO$

Les trois derniers alcools constituent des alcools hexyliques tertiaires ; le deuxième, c'est l'alcool amylique tertiaire, tandis que le premier est l'alcool butylique tertiaire.

Les essais étaient exécutés à 155° dans les conditions décrites dans les deux premières Parties de ces recherches. L'acide restant était dosé en solution alcoolique en présence d'acide rosolique.

Triméthylcarbinol $(CH^3)^3 C, HO$. — Pour préparer cet alcool, M. S. Przibytek a suivi la méthode de M. A. Boutlerow, l'action de l'acide sulfurique convenablement dilué sur l'isobutylène liquide. Par l'action de la baryte au

bain-marie, le triméthylcarbinol se déshydrate aisément, ce qui ne se fait que très lentement à la température ambiante. Pendant la réaction, il ne se forme pas d'alcoolate de baryum [1]. Le point de fusion du triméthylcarbinol, trouvé à 25°,3, ainsi que le point d'ébullition, 82°,5, se confondant avec ceux donnés par M. A. Boutlerow, démontrent la pureté du produit. Au contact de l'acide acétique, le triméthylcarbinol se dissout promptement; il fond, quoique la dissolution s'opère avec un abaissement de température notable.

L'éthérification des alcools tertiaires diffère beaucoup de celle des alcools primaires et secondaires; c'est pourquoi j'ai cru nécessaire d'en faire une étude détaillée. Le triméthylcarbinol, se prêtant bien à une étude pareille, a été le plus étudié des alcools tertiaires.

L'action de l'acide acétique sur le triméthylcarbinol à 154° est accompagnée de la formation d'isobutylène. Cet hydrocarbure se dissout dans les composés précités; les tubes s'ouvrent sans indiquer une pression, mais en ajoutant de l'eau on voit se former des bulles de gaz. La quantité d'isobutylène formé croît avec le temps du chauffage; après quarante-huit heures, la pointe du tube s'ouvre à la lampe par la pression intérieure. Il vaut mieux exécuter ces expériences avec des tubes un peu forts, parce que la pression peut devenir considérable. En chauffant le triméthylcarbinol à 154° pendant quelques heures, il ne se forme pas d'isobutylène; on en conclut que cet hydrocarbure se forme de l'acétate de butyle tertiaire, qui se scinde en isobutylène et acide acétique. Pour bien apprécier les résultats de l'éthérification, il fallait faire une étude de la quantité d'isobutylène formé dans l'essai de l'éthérification du triméthylcarbinol.

Pour le dosage de l'isobutylène, on apprêtait les tubes,

---

[1] Les alcools tertiaires se distinguent des alcools primaires et secondaires en ce qu'ils sont sans action sur la baryte.

assez forts, et on les chauffait comme à l'ordinaire. La réaction terminée, on ouvrait les tubes sous un cylindre gradué, rempli de mercure. On brise la pointe du tube, mais on le retient par le crochet (la forme du tube est donnée dans la première Partie de ces recherches) sous le mercure, jusqu'à cessation du dégagement de gaz, ensuite on brise le crochet : le tube monte dans le cylindre; on ajoute 20^{cc} d'eau pour dégager l'isotybulène dissous, on laisse une demi-heure; puis, ayant transporté le cylindre dans un vase à eau, ramené les niveaux intérieur et extérieur au même niveau, on fait la lecture du volume de l'isobutylène quand la température est devenue constante.

Cette méthode de dosage d'isobutylène est d'une précision suffisante. Énumérons les sources d'erreur. En apprêtant les tubes on y laisse toujours de l'air, mais la quantité maxima n'atteint guère $0^{cc},5$. Ayant eu à mesurer de 25^{cc} à 30^{cc} d'isobutylène, l'erreur de la présence d'air n'est pas grande et se trouve diminuée par l'autre erreur, la dissolution de l'isobutylène dans l'eau. En opérant à la température ambiante, qui n'est pas éloignée du point d'ébullition de l'isobutylène, il est probable que ce gaz ne suit pas les lois de Gay-Lussac et Mariotte, de sorte qu'en réduisant le volume du gaz à 0° et 760^{mm} de pression on commet certainement des erreurs. Il faudrait faire une étude spéciale de l'isobutylène pour pouvoir appliquer des corrections; je ne l'ai pas fait, car le but que j'avais à poursuivre serait atteint en dosant l'isobutylène avec une approximation suffisante.

Voici les données du dosage.

Série 44. — $0^{gr},2455$ d'un mélange en quantités moléculaires du triméthylcarbinol et de l'acide acétique, après cent quarante-quatre heures de chauffage, ont donné 23^{cc} d'isobutylène à 17° et $757^{mm},8$.

Série 55. — 1° $0^{gr},1565$ du mélange, après soixante-douze heures, ont donné $14^{cc},5$ d'isobutylène à 17° et $750^{mm},1$.

2° $0^{gr},313$ du mélange, après quatre-vingt-seize heures, ont donné 28^{cc} d'isobutylène à 17° et $750^{mm},1$.

3° $0^{gr},2778$ du mélange, après cent quarante-quatre heures, ont donné $26^{cc},5$ d'isobutylène à 17°,5 et 750^{mm}.

Pour apprécier ces résultats, nous les donnerons sous une autre forme. En réduisant le volume du gaz à 0° et 760^{mm} et à $0^{gr},1$ du mélange de triméthylcarbinol et d'acide acétique, on obtient les chiffres du Tableau suivant, qui présentent des centimètres cubes.

Séries.	Facteurs.
44.....	0,4486
45.....	0,4483

Séries.	72^h	96^h	144^h
44.....	»	»	8,62
45.....	8,44	8,15	8,69

Ce Tableau montre, comme résultat intéressant, que la formation d'isobutylène pendant l'action de l'acide acétique sur le triméthylcarbinol est limitée. La transformation complète de l'éther du triméthylcarbinol en isobutylène, pour $0^{gr},1$ du mélange, donnerait $16^{cc},7$ d'isobutylène. Ayant montré auparavant que l'isobutylène provient non pas du triméthylcarbinol, mais de l'acétate de butyle tertiaire, on doit faire la conclusion que la décomposition de cet éther en isobutylène et en acide acétique a une limite.

Passons à l'étude de l'éthérification du système à 155°.

Éthérification du système de l'acide acétique et du triméthylcarbinol. — Facteur : 0,4477.

Séries.	Facteurs.
46.....	0,4476
47.....	0,4478
48.....	0,4487

Séries.	1^h	4^h	7^h	10^h	14^h
46.....	0,63	3,05	»	»	».
47.....	»	»	4,13	4,97	5,67
48.....	2,24	3,48	4,42	»	»

Série.	24h	48h	72h	120h	144h
48.....	7,10	6,27	6,27	6,40	6,95

Pour caractériser l'isomérie des alcools primaires et secondaires par leur éthérification, on a eu recours à la vitesse initiale ainsi qu'à la limite de l'éthérification. Pour comparer le triméthylcarbinol, sous ce rapport, aux autres alcools, on ne pourrait se servir que de la vitesse initiale, car c'est seulement au commencement que la réaction de l'acide acétique et du triméthylcarbinol procède normalement, sans formation d'isobutylène. La vitesse initiale du système triméthylméthylacétique n'est que de 1,5 pour 100 (en moyenne). Elle est très petite en comparaison avec la vitesse initiale des alcools primaires et secondaires. L'éthérification du triméthylcarbinol se complique bientôt par la formation d'isobutylène; par conséquent, les quantités d'acide et d'alcool ne restent plus en rapport de leurs poids moléculaires, mais changent continuellement jusqu'à ce que la limite soit atteinte. C'est pourquoi on ne peut pas comparer l'éthérification du triméthylcarbinol, vu la différence des conditions, avec celle des autres alcools. Le système triméthylméthylacétique atteint la limite déjà à vingt-quatre heures, très tôt en comparaison avec les autres alcools. La quantité d'acide éthérifié n'est que de 6,59 pour 100 (en moyenne). Cette limite ne correspond pas au mélange moléculaire d'alcool et d'acide; le rapport entre les constituants du mélange est beaucoup plus compliqué.

Connaissant la quantité d'isobutylène formé, ainsi que l'acide éthérifié, nous ferons un essai pour trouver les quantités des diverses substances qui concourent à l'équilibre de ce système compliqué. Ces substances sont le triméthylcarbinol, l'éther acétique de butyle tertiaire, l'eau, l'isobutylène et l'acide acétique. Le dosage de l'acide acétique donne la quantité de ce dernier, ainsi que la quantité d'éther formé; ces chiffres sont rigoureux. Les trois autres substances ne peuvent être trouvées avec la même préci-

sion. La densité de l'isobutylène n'étant pas connue, pour trouver le poids de l'isobutylène en partant de son volume, déterminé plus haut, j'ai appliqué la densité théorique de l'isobutylène déduite de son poids moléculaire. Les erreurs que cette détermination comporte s'étendent sur les quantités d'eau et d'alcool.

100 parties de ce mélange moléculaire d'acide acétique et de triméthylcarbinol contiennent :

Acide acétique.....	44,77
Triméthylcarbinol.....	55,23

Chauffé un temps suffisant à 155°, la limite de l'éthérification est de 7 pour 100; la limite de la formation d'isobutylène est de 85^{cc} pour 1^{gr} du mélange. On en déduit les quantités suivantes, en équilibre à 155° :

Acide acétique.....	41,64
Éther acétique de butyle tertiaire..	6,05
Isobutylène.....	21,35
Triméthylcarbinol.....	21,38
Eau.....	9,17
Total.....	99,59

Nous obtenons ainsi un total très voisin de 100, montrant que notre calcul ne doit pas s'éloigner beaucoup des quantités réelles. L'équation suivante donne à très peu de chose près les quantités trouvées :

$$11\,C^2H^4O^2 + 11\,C^4H^{10}O = 10\,C^2H^4O^2 + C^2H^3(C^4H^9)O^2 + 6\,C^4H^8 + 4\,C^4H^{10}O + 7\,H^2O.$$

Cette équation fait ressortir les différences qui existent entre les conditions de l'éthérification des alcools primaires et secondaires et celle des alcools tertiaires. La formation de l'isobutylène, accompagnée de celle de l'eau, abaisse la limite. Tandis que, pour les alcools primaires et secondaires, l'éthérification est limitée par le dégagement

d'une molécule d'eau, la formation de l'éther du triméthylcarbinol est contre-balancée par 7^{mol} d'eau.

Il découle de ces considérations que la limite trouvée n'est pas la limite réelle de l'éthérification du système triméthylméthylacétique. Pour connaître cette limite réelle, je fus conduit à faire l'étude de l'éthérification du triméthylcarbinol à 100°. D'après les expériences de M. Berthelot, la limite de l'éthérification est indépendante de la température. En abaissant la quantité d'isobutylène formé, j'ai pensé pouvoir approcher de la limite réelle. Ces essais donnèrent, comme on verra, des résultats intéressants au sujet de la décomposition de l'éther butylique tertiaire.

Les expériences à 100° furent exécutées de la même manière que celles à 154°. J'aurai l'occasion de décrire ultérieurement l'appareil employé pour chauffer les tubes à 100°. On a étudié la quantité d'acide neutralisé, ainsi que la quantité d'isobutylène formé.

Éthérification du système triméthylcarbinol acétique à 100°.

Facteur : 0,4477.

Séries.	Facteurs.
49.....	0,4483
50.....	0,4486

Séries.	7 jours.	14 jours.	21 jours.	31 jours.	63 jours.	76 jours.
49.....	5,12	8,22	9,94	11,09	»	»
50.....	»	»	»	11,98	12,28	11,49

Ces chiffres montrent la réalisation de mes prévisions : la limite d'éthérification du système est élevée considérablement. Elle est plus proche de la limite vraie du système, bien que l'éthérification ne s'effectue pas régulièrement, car il y a encore formation d'isobutylène. On a dosé l'isobutylène lorsque l'équilibre du système a été obtenu.

$0^{gr},4492$ d'un mélange en quantités moléculaires de triméthylcarbinol et d'acide acétique (facteur : 0,4483), après cent sept jours de chauffage à 100°, ont donné

15^{cc} d'isobutylène à 16° et $756^{mm},9$ de pression barométrique.

En appliquant à cet essai le calcul indiqué plus haut, nous trouvons que pour $0^{gr},1$ du mélange il se forme $3^{cc},08$ d'isobutylène. Cette quantité d'isobutylène est beaucoup moindre que celle qui se forme lorsque l'expérience est faite à 154°, car on obtiendrait alors $8^{cc},5$ d'isobutylène pour la même quantité de mélange.

Si nous essayons maintenant de calculer les quantités des corps en présence dans cette expérience faite à 100°, comme nous l'avons fait pour celle à 154°, nous trouverons, en admettant que la limite d'éthérification est égale à 12 pour 100 et que la quantité d'isobutylène est égale à 30^{cc} pour 1^{gr} de ce mélange, en quantités moléculaires, de triméthylcarbinol et d'acide acétique, que les nombres suivants représentent sensiblement les résultats de notre expérience :

Acide acétique	39,40
Éther acétique du triméthylcarbinol.	10,39
Isobutylène	7,78
Triméthylcarbinol	38,34
Eau	4,27
Total	100,18

La faible différence entre ce total et 100 montre que les quantités trouvées ne sont pas éloignées des quantités véritables. La transformation de ces quantités en quantités moléculaires nous montrera le degré d'éloignement de l'éthérification du système triméthylcarbinolacétique à 100° des conditions normales. L'équation suivante donne, à très peu de chose près, les quantités trouvées :

$$16C^2H^4O^2 + 16C^4H^{10}O = 14C^2H^4O^2 + 2C^2H^3(C^4H^9)O^2 + 3C^4H^8 + 11C^4H^{10}O + 5H^2O.$$

Ainsi, bien que la limite du système soit plus élevée à 100° qu'à 155°, on doit néanmoins, en considération des quantités d'isobutylène, d'éther acétique et d'eau formées, conclure que la limite du système triméthylcarbinolacétique doit être plus élevée que 12 pour 100. Je n'ai pas fait d'essai d'éthérification de ce système à la température ambiante; le système resterait homogène, mais l'expérience prendrait un temps fort long.

Nous avons démontré que l'isobutylène provient de la décomposition de l'éther acétique du triméthylcarbinol en acide acétique et isobutylène. En comparant l'éthérification du système triméthylcarbinolacétique à 100° et à 154°, nous avons les données nécessaires pour caractériser la décomposition de l'éther. La quantité d'*isobutylène* qui se forme est plus grande à 154° qu'à 100°, mais dans les deux cas elle présente une limite; par conséquent, la quantité d'*éther* acétique qui se décompose est aussi plus grande à 154° qu'à 100° et présente aussi dans les deux cas une limite. Considérant que l'éther ne se détruit pas en totalité, on voit que la quantité décomposée croît avec la température et présente une limite; donc c'est une dissociation de l'éther acétique. Ce fait n'est pas isolé pour les composés des alcools tertiaires. Les recherches de M. A. Wurtz ont fait connaître la dissociation des haloïdanhydrides de l'alcool amylique tertiaire. Mes recherches font présumer la dissociation de leurs éthers acétiques. Je me propose d'étudier cette question.

Avant de continuer l'étude de l'éthérification des autres alcools tertiaires, je crois devoir remarquer que nous rencontrerons les mêmes phénomènes que ceux observés dans l'éthérification du triméthylcarbinol. On constate dans tous les cas la formation des hydrocarbures provenant de la décomposition des éthers des alcools tertiaires. Ces derniers doivent se décomposer aussi réguliè-

rement sous l'influence de la température que les éthers du triméthylcarbinol.

Éthyldiméthylcarbinol $(C^2H^5)(CH^3)^2CHO$. — Cet alcool a été préparé par le procédé de M. A. Boutlerow, par l'action de l'acide sulfurique sur l'amylène. L'échantillon qui a servi à l'étude de l'éthérification était prélevé sur une quantité de 2^{kg} de cet alcool amylique tertiaire. L'ébullition avec de la baryte (n'ayant pas d'action sur l'alcool) le rend facilement anhydre. Cet alcool distille de 101°,5 à 102°, et son poids spécifique est 0,8271 à 0°.

Éthérification de l'acide acétique et de l'éthyldiméthylcarbinol.
Facteur : 0,4054.

Séries.	Facteurs.
51.....	0,4054
52.....	0,4059
53.....	0,4053

Séries.	1h	2h	4h	7h	10h	14h
51.....	1,18	1,41	1,81	2,78	3,36	»
52.....	0,83	»	0,99	»	»	»
53.....	0,43	0,62	»	3,38	»	1,97
	24h	48h	60h	72h	120h	144h
51.....	3,12	2,92	2,90	»	»	»
52.....	1,82	1,77	»	»	»	»
53.....	2,50	»	»	3,16	2,21	2,41

L'éthérification de l'alcool amylique tertiaire présente les mêmes particularités que celle du triméthylcarbinol. A partir de quatre heures de chauffe, on s'aperçoit qu'il se forme du triméthyléthylène; la quantité de cet hydrocarbure devient notable à partir de vingt-quatre heures. La valeur limite est déjà atteinte après sept heures.

Diéthylméthylcarbinol $(C^2H^5)^2(CH^3)CHO$. — Le diéthylméthylcarbinol m'a été offert par M. Javein, qui l'a préparé par la méthode de M. A. Boutlerow, en faisant

agir le zinc-éthyle sur le chlorure d'acétyle. Le point d'ébullition est 122°.

Éthérification du diéthylméthylcarbinol et de l'acide acétique.

Facteur : 0,3703.

Séries.	Facteurs.
54.....	0,3709
55.....	0,3696

Séries.	1h	4h	7h	14h	24h
54.....	0,30	»	0,30	»	1,88
55.....	1,78	0,23	»	1,31	0,80

	48h	72h	96h	120h	144h
54.....	2,87	2,73	5,43	3,86	5,26
55.....	»	»	»	1,32	3,04

A propos de l'éthérification de cet alcool, nous pourrions faire les mêmes remarques que nous avons déjà faites en parlant de l'éthérification des alcools précédents. En ouvrant les tubes, on observe qu'il y a une pression; il se forme un des isomères de l'hexylène. Les chiffres obtenus avec cet acool sont plus irréguliers que ceux obtenus avec les autres alcools. En chauffant l'alcool seul plusieurs heures à 154°, je n'ai pas observé de décomposition : l'hydrocarbure provient donc de la décomposition de l'éther composé, comme c'était le cas avec le triméthylcarbinol. Vers cent vingt heures, les tubes montrent une couche d'hydrocarbure liquide.

Propyldiméthylcarbinol $(C^3H^7)(CH^3)^2CHO$. — Je dois cet alcool, ainsi que le précédent, à M. Javein, qui l'a préparé par l'action du zinc-méthyle sur le chlorure de butyryle. Son point d'ébullition est à 123°. Faute de matière, je n'ai pu exécuter que les essais suivants, qui démontrent néanmoins que l'éthérification de cet alcool a lieu de la même façon que celle des autres alcools tertiaires.

Éthérification du propyldiméthylcarbinol et de l'acide acétique.
Facteur : 0,3703.

Série.	Facteur.
56.....	0,3748

Série.	1h	2h	4h	7h
56.....	2,15	2,80	2,25	0,95

	10h	24h	48h
56.....	0,73	0,68	0,98

Isopropyldiméthylcarbinol $[(CH^3)^2 CH](CH^3)^2 CHO$. — M. D. Pavloff m'a obligeamment remis cet alcool, qu'il a préparé par l'action du zinc-méthyle sur le chlorure d'isobutyryle. Son point d'ébullition est 117°.

Éthérification de l'acide acétique et de l'isopropylméthylcarbinol.
Facteur : 0,3703.

Séries.	Facteurs.
57.....	0,3710
58.....	0,3717

Séries.	1h	2h	4h	7h	14h	24h
57.....	0,87	2,20	0,84	1,37	1,53	1,62
58.....	0,85	»	»	»	»	0,55

	48h	72h	96h	120h	144h
57.....	0,96	»	»	»	0,65
58.....	0,67	0,20	0,20	1,63	1,23

La formation de l'hydrocarbure est très grande ; vers soixante-douze heures, les tubes montrent une grande couche d'hydrocarbure liquide.

Ces recherches sur l'éthérification des alcools tertiaires, montrant combien ce phénomène est différent pour cette

classe d'alcools, nous donnent, par conséquent, très peu d'indications pour notre étude comparative de l'influence de l'isomérie des alcools par la formation des éthers composés. Néanmoins, les alcools tertiaires se trouvent bien caractérisés sur la formation de leurs éthers. Nous donnerons cette caractéristique un peu plus loin, en discutant à un point de vue plus général la réaction qui a lieu entre un acide et un alcool tertiaire.

L'action d'un alcool primaire ou secondaire et d'un acide ne donne lieu qu'aux réactions suivantes :

1° Formation d'un éther composé et élimination de l'eau;

2° Décomposition de l'éther composé par l'eau formée en alcool et en acide.

En considérant la même réaction pour les alcools tertiaires, on la trouve compliquée par de nouvelles réactions. Outre les deux réactions ci-dessus mentionnées, nous observons :

3° La décomposition de l'éther composé en hydrocarbure éthylénique et en acide.

Très probables sont aussi les réactions suivantes:

4° Formation inverse de l'alcool tertiaire de l'hydrocarbure éthylénique et de l'eau en présence d'un acide;

5° Combinaison de l'hydrocarbure éthylénique avec l'acide pour former l'éther composé.

Toutes ces réactions sont limitées ; après avoir chauffé assez longtemps, un équilibre a lieu. Considérons ce cas très compliqué, par conséquent intéressant, de la statique chimique.

1. *Formation de l'éther composé d'un alcool tertiaire et d'un acide avec élimination d'eau.* — Cette réaction est très peu prononcée dans ce cas, comparativement à celle des alcools primaires et secondaires; elle est, par conséquent, caractéristique des alcools tertiaires.

Les alcools tertiaires se distinguent des autres alcools par la petitesse de la vitesse initiale absolue de l'éthérifi-

cation de leurs systèmes acétiques. Voici les moyennes trouvées :

Triméthylcarbinol.....	1,43
Éthyldiméthylcarbinol.....	0,81
Diéthylméthylcarbinol.....	1,04
Propyldiméthylcarbinol	2,15
Isopropyldiméthylcarbinol ..	0,86

La petitesse de ces chiffres rendrait illusoire l'appréciation des conditions des expériences, de la différence des alcools, etc.

La vitesse initiale des alcools tertiaires est la seule donnée qui puisse être comparée avec celle des alcools primaires et secondaires. La marche ultérieure de l'éthérification des alcools tertiaires devient irrégulière par la formation de l'hydrocarbure éthylénique, que les essais donnés plus haut montrent dérivant, non de l'alcool tertiaire, mais bien de l'éther formé. Ainsi la formation de l'éther composé lors de l'éthérification se trouve diminuée non seulement par l'action décomposante de l'eau (c'est le cas normal), mais par son instabilité dans les conditions de l'expérience, et l'action de l'acide sur l'alcool tertiaire atteint bientôt sa limite. En comparant les quantités d'acide éthérifié après vingt-quatre heures, on voit que la limite est déjà atteinte, sauf un seul cas.

	24h	Moyenne de toutes les expériences.
Triméthylcarbinol.....	7,10	6,59 (5 expér.)
Éthyldiméthylcarbinol...	2,48	2,53 (9 expér.)
Diéthylméthylcarbinol...	1,34	3,78 (5 expér.)
Propyldiméthylcarbinol..	0,68	0,83 (2 expér.)
Isopropyldiméthylcarbinol	1,08	0,85 (9 expér.)

Cette limite, comme on voit, est très basse ; c'est une propriété caractéristique des alcools tertiaires. Ces chiffres ne sont pas comparables avec les limites des alcools pri-

maires et secondaires. Dans les conditions normales, les alcools tertiaires saturés doivent présenter des limites beaucoup plus hautes. Un essai pour déterminer la limite à 100° pour le système acétique du triméthylcarbinol a fourni le résultat que nous avons déjà donné plus haut.

2. *Décomposition de l'éther composé par l'eau formée dans la réaction.* — Pour les alcools primaires et secondaires cette réaction peut être bien étudiée; pour les alcools tertiaires, la décomposition de leurs éthers en hydrocarbure et en eau met un obstacle à l'étude de cette réaction. La décomposition de l'éther par l'eau est beaucoup plus prononcée dans l'éthérification des alcools tertiaires qu'elle ne l'est pour les alcools primaires et secondaires. La décomposition de l'éther est causée par la quantité considérable d'eau produite pendant l'éthérification de l'alcool tertiaire, qui est beaucoup plus grande que pour l'éthérification des alcools primaires et secondaires. Pour le système triméthylcarbinolacétique, nous avons trouvé que, dans la période d'équilibre à 155°,7^{mol} d'eau se trouvent en présence de 1^{mol} de l'éther de l'alcool tertiaire. A la limite de l'éthérification des alcools primaires et secondaires, l'eau et l'éther composé se trouvent toujours dans des proportions qui correspondent à 1^{mol}. Il est probable que les autres alcools tertiaires présenteront des relations encore plus désavantageuses entre l'eau et l'éther composé à la limite de l'éthérification. Cette réaction suffit à elle seule pour expliquer l'absence presque complète d'éther composé pendant la période d'équilibre de la réaction pour les systèmes d'acide acétique et de quelques alcools tertiaires.

3. *Décomposition de l'éther composé en hydrocarbure éthylénique et en acide.* — La formation des hydrocarbures éthyléniques pendant l'action de l'acide sur un alcool tertiaire a été expliquée par la décomposition des éthers composés des alcools tertiaires. Ce fait a été déduit de ce que les alcools triméthylcarbinol et diéthylméthylcarbinol se sont

montrés stables dans les conditions de l'expérience. En comparant l'éthérification du triméthylcarbinol à 154° et à 100°, nous avons conclu que la décomposition de son éther acétique présente le caractère d'une dissociation. Après avoir observé la formation des hydrocarbures dans l'acte d'éthérification de tous les alcools tertiaires soumis à l'expérience, la dissociation de leurs éthers composés devient très vraisemblable. La dissociation de l'éther composé entraîne la formation de l'hydrocarbure et présente une limite correspondant probablement à la tension de dissociation de l'éther composé à la température de l'expérience.

La décomposition en hydrocarbure éthylénique et en acide pour les éthers des alcools primaires et secondaires n'a pas lieu dans l'acte de l'éthérification, car elle demande une température très haute.

La réaction que nous étudions permettra sans doute d'expliquer certains faits. Ainsi, la polymérisation des hydrocarbures éthyléniques sous l'influence de l'acide sulfurique est d'abord une décomposition de l'acide sulfovinique de l'alcool tertiaire. Il est à remarquer que jusqu'à présent cette polymérisation n'a été observée qu'avec les hydrocarbures formant des alcools tertiaires par la fixation de l'eau.

Considérons maintenant les réactions qui probablement ont lieu pendant l'éthérification des alcools tertiaires.

4. *Formation de l'alcool tertiaire correspondant à un hydrocarbure éthylénique en présence d'un acide et de l'eau.* — Les essais de M. A. Boutlerow [1] montrent l'extrême facilité avec laquelle l'isobutylène, en présence de l'acide sulfurique, se combine à l'eau pour former du triméthylcarbinol. Le même auteur a montré que quelques autres hydrocarbures éthyléniques, formant avec l'eau des alcools tertiaires (par exemple l'heptylène du pentaméthyl-

---

[1] *Journal de la Société chimique russe*, t. IX, p. 30.

éthol), sont dans le même cas. L'acide sulfurique peut être remplacé par l'acide nitrique dans ces expériences. La présence des acides organiques peut-être mènerait aussi à la formation de ces alcools, mais les expériences relatives à cette réaction nous font défaut.

5. *Formation de l'éther composé de l'alcool tertiaire de l'hydrocarbure éthylénique et de l'acide.* — Cette réaction, fort bien étudiée, est très facile dans le cas des acides inorganiques (acides haloïdhydrique, sulfurique, etc.), mais elle ne l'est pas suffisamment pour les acides organiques.

Voilà les considérations que je voulais rappeler au sujet de l'éthérification des alcools tertiaires. L'éthérification des alcools tertiaires non saturés mérite d'être traitée d'une manière spéciale.

II.

ÉTHÉRIFICATION DES ALCOOLS TERTIAIRES NON SATURÉS.

En étudiant l'éthérification des alcools tertiaires saturés, j'avais principalement en vue d'approfondir les détails de la formation des éthers de ces alcools. L'influence de la composition de l'alcool sur la marche de cette réaction ne pouvait être déduite faute de données. C'est dans cette direction qu'a été conduite l'étude de l'éthérification des alcools tertiaires non saturés.

Grâce à l'extrême obligeance de M. le professeur A. Saytzeff, j'avais à ma disposition cinq alcools tertiaires non saturés, appartenant à deux séries.

De la série $CH^{n^2}O$, j'ai étudié les alcools suivants :

Allyldiméthylcarbinol... $C^6H^{12}O = (C^3H^5)(CH^3)^2CHO$,
Allyldiéthylcarbinol.... $C^8H^{16}O = (C^3H^5)(C^2H^5)^2CHO$,
Allyldipropylcarbinol... $C^{10}H^{20}O = (C^3H^5)(C^3H^7)^2CHO$.

La série $C^nH^{2n-2}O$ était représentée par les alcools :

Diallylméthylcarbinol... $C^8H^{14}O = (C^3H^5)^2(CH^3)CHO$,
Diallylpropylcarbinol... $C^{10}H^{18}O = (C^3H^5)^2(C^3H^7)CHO$.

La méthode employée pour l'étude de l'éthérification de ces alcools a été la même que celle décrite dans la première Partie. Les essais ont été exécutés à 155°; le dosage de l'acide libre restant a été fait par l'eau de baryte en solution alcoolique, en employant l'acide rosolique comme indicateur.

Allyldiméthylcarbinol $(C^3H^5)(CH^3)^2C, HO$. — Cet alcool, qui bouillait de 118°,5 à 119°,5, fut, suivant les conseils de M. A. Saytzeff, traité par la baryte avant les essais. La baryte est sans action sur cet alcool.

Éthérification d'allyldiméthylcarbinol et d'acide acétique.

Facteur : 0,3750.

Série.	Facteurs.
59.....	0,3752
60.....	0,3754

Séries.	1h	4h	7h	10h	24h
59.....	2,40	»	»	»	7,46
60.....	3,77	4,45	5,63	6,75	7,49

	48h	96h	120h	144h
59.....	7,49	8,01	6,76	7,36
60.....	»	»	7,42	7,52

Pendant l'éthérification de cet alcool il ne se dégage aucun produit de décomposition gazeux; vers la fin des expériences, il se produisit dans les tubes des gouttes huileuses, représentant un hydrocarbure formé par la décomposition de l'éther composé, comme c'est le cas, avec les alcools tertiaires saturés.

La vitesse initiale absolue de ce système est égale à 3,08; la limite moyenne des quatre dernières expériences est égale à 7,26. C'est la limite la plus élevée obtenue jusqu'à présent en étudiant l'éthérification des alcools tertiaires à 155°.

Allyldiéthylcarbinol $(C^3H^5)(C^2H^5)^2C,HO$. — Cet alcool a pour point d'ébullition 155°-156°.

Éthérification d'allyldiéthylcarbinol et d'acide acétique.

Facteur : 0,3191.

Série.	Facteur.
61.....	0,3196

Série.	1h	7h	14h	120h
61.....	0	0	2,33	3,42

	144h	168h	192h
61.....	4,22	5,97	5,28

En chauffant l'allyldiéthylcarbinol avec l'acide acétique à 155°, l'alcool brunit fortement et donne une couche d'hydrocarbure liquide. Ce dernier produit, étant insoluble dans l'alcool aqueux, entrave le dosage volumétrique de l'acide acétique, parce que, dans le liquide laiteux, il est difficile de bien voir le moment de la fin de la réaction.

L'action de l'allyldiéthylcarbinol sur l'acide acétique est insignifiante pendant les premières heures. La limite de ce système est égale à 4,72, moyenne des quatre dernières expériences.

Allyldipropylcarbinol $(C^3H^5)(C^3H^7)^2CHO$. — Le point d'ébullition de cet alcool est 192°-193°.

Éthérification de l'allyldipropylcarbinol et de l'acide acétique.

Facteur : 0,2777.

Série.	Facteur.
62.....	0,2772

Série.	1h	7h	14h	24h
62.....	0	0	0	0,6

	120h	144h	168h
62.....	0,2	0,5	0,7

L'éthérification de cet alcool est accompagnée des mêmes phénomènes que celle de l'alcool précédent. L'allyldi-

propylcarbinol ne donne presque pas d'éther composé dans les circonstances étudiées : la limite moyenne de ce système est égale à 0,46.

Diallylméthylcarbinol $(C^3H^5)^2(CH^3)C,HO$. — Cet alcool appartient à la série $C^nH^{2n-2}O$. Il bout à 155°-160°.

Éthérification du diallylméthylcarbinol et de l'acide acétique.
Facteur : 0,3225.

Série.	Facteur.
63.....	0,3218

Série.	1h	7h	14h	24h
63.....	0	2,33	2,31	3,36
	120h	144h	192h	
63.....	5,21	5,18	5,68	

Mêmes remarques que pour les alcools précédents. Le dosage de l'acide libre restant s'effectue fort difficilement, à cause de la formation d'hydrocarbure insoluble dans l'alcool aqueux. Il ne se forme pas de produits de décomposition gazeux. La vitesse initiale de l'éthérification n'a pas pu être déterminée ; la limite du système est en moyenne égale à 5,36.

Diallylpropylcarbinol $(C^3H^5)^2(C^3H^7)C,HO$. — Cet alcool a pour point d'ébullition 194°-195°.

Éthérification du diallylpropylcarbinol et de l'acide acétique.
Facteur : 0,2803.

Série.	Facteur.
64.....	0,2803

Série.	1h	7h	14h	24h
64.....	0	0,90	1,36	2,14
	120h	144h	168h	196h
64.....	2,64	3,79	2,36	3,60

L'alcool, pendant les essais, est resté incolore. La formation des couches dans les tubes ne fut remarquée que pendant les dernières heures de l'expérience. La limite de ce système est égale à 3,10, moyenne des quatre dernières expériences.

L'éthérification des alcools tertiaires non saturés se trouve en tous points identique avec l'éthérification des alcools tertiaires saturés. Une basse limite, indice des derniers, se retrouve dans l'éthérification des premiers et constitue, par conséquent, un indice caractéristique des alcools tertiaires en général.

Les analogies entre les alcools tertiaires saturés ou non saturés peuvent être poursuivies encore plus loin. La formation des hydrocarbures, dans l'acte de l'éthérification, permet de conclure que les limites trouvées pour les alcools non saturés ne sont pas leurs limites vraies. Les alcools tertiaires saturés sont dans le même cas.

L'éthérification des alcools tertiaires non saturés, bien que, en général, analogue à l'éthérification des alcools tertiaires saturés, montre néanmoins des particularités caractéristiques et importantes. Ces particularités apparaissent surtout si l'on compare les limites des alcools tertiaires avec leur composition. Le Tableau suivant contient les limites des alcools tertiaires; la première colonne contient les limites des alcools tertiaires saturés, les deux autres, celles des alcools tertiaires non saturés.

$C^nH^{2n+2}O$.		$C^nH^{2n}O$.		$C^nH^{2n-2}O$.	
$C^4H^{10}O$...	6,59	$C^6H^{12}O$...	7,26	$C^8H^{14}O$...	5,36
$C^5H^{12}O$...	2,53	$C^8H^{16}O$...	4,72	$C^{10}H^{18}O$...	3,10
$C^6H^{14}O$ (1)	3,78	$C^{10}H^{20}O$..	0,46		
$C^6H^{14}O$ (2)	0,83				
$C^6H^{14}O$ (3)	0,85				

(1) Diéthylméthylcarbinol.
(2) Propyldiméthylcarbinol.
(3) Isopropyldiméthylcarbinol.

Ce Tableau permet de tirer quelques conclusions concernant l'influence de la composition et de l'isomérie des alcools tertiaires sur la formation de leurs éthers composés. Dans chaque colonne, les premiers membres de composition plus simple ont des limites plus élevées; la limite est abaissée par l'introduction des groupes plus complexes. En introduisant le groupe du propyle (ou de l'isopropyle), nous voyons la limite s'abaisser dans les trois colonnes. La même conclusion peut être déduite des limites des alcools hexyliques tertiaires : la limite la plus élevée appartient au diéthylméthylcarbinol; les deux autres alcools, contenant les groupes propylique ou isopropylique, sont presque inaptes à former des éthers dans les conditions de l'expérience.

En comparant les limites situées sur les mêmes lignes horizontales pour des alcools tertiaires de même teneur en carbone, on voit que la composition non saturée se manifeste par la plus grande stabilité des éthers composés formés. Tandis que les alcools tertiaires saturés à 6^{at} de carbone, dans le cas le plus favorable, ne montrent pas une limite plus élevée que 3,76, dans la série non saturée nous trouvons la limite 7,26. On peut tirer la même conclusion de la comparaison des séries $C^nH^{2n}O$ et $C^nH^{2n-2}O$. La dernière série montre les plus hautes limites pour les alcools d'égale teneur en atomes de carbone.

Cette conclusion, tirée de l'influence de la composition des alcools tertiaires sur leur éthérification, se trouve en contradiction avec celle qui est tirée de l'étude des alcools primaires et secondaires. Pour ceux-ci, la composition non saturée abaisse la limite. Cette contradiction n'est qu'apparente, car nous ne connaissons pas les vraies limites des alcools tertiaires; ces limites doivent être plus hautes que les limites trouvées. Pour les alcools primaires et secondaires, au contraire, nous comparons leurs limites vraies; or, pour pouvoir déduire l'influence de la composition sur

la marche de l'éthérification, on ne doit se servir que des limites vraies.

Après avoir prouvé que la stabilité des éthers des alcools tertiaires ainsi que les limites de l'éthérification augmentent à mesure qu'on s'éloigne de la série saturée, il ne sera pas étrange de rencontrer les plus hautes limites dans la série des phénols.

III.

SUR LA FORMATION DES ÉTHERS ACÉTIQUES DES PHÉNOLS.

Les chimistes ont bien souvent changé d'avis à propos de la nature chimique du phénol. On a commencé par le ranger parmi les acides (acide carbolique), puis parmi les alcools (alcool phénique). Après la découverte de quelques autres phénols, vers 1860, M. Berthelot généralisa le nom de *phénol* pour ces composés et les constitua comme un groupe à part entre les alcools. Les différences qui existent entre les propriétés des phénols et des alcools firent exclure les phénols de la classe des alcools. L'étude de l'éthérification du phénol et du thymol, faite par M. Berthelot en 1863, donna des résultats tellement différents de ceux de l'éthérification des autres alcools, étudiés par ce savant, que la séparation des phénols et des alcools était définitivement établie.

En partant de l'hypothèse de M. Kekulé sur la structure chimique des composés aromatiques, la théorie de la structure chimique montra la première que les phénols et les alcools tertiaires étaient des alcools analogues par la position du groupe hydroxylique. Cette déduction théorique n'a été appuyée par aucune donnée expérimentale nouvelle, tandis que les différences des propriétés des phénols et des alcools demandaient leur séparation. C'est pour cette raison que les phénols n'ont pas été jusqu'à ce jour définitivement regardés comme des alcools tertiaires.

Les phénomènes de l'éthérification, qui reflète si bien

tous les changements dans la nature chimique des alcools, viennent à l'aide de la théorie. Les expériences citées plus bas nous donnent une série de données qui montre une analogie indubitable entre les phénols et les alcools tertiaires dans la formation de leurs éthers composés.

Après avoir constaté une analogie complète entre l'éthérification des alcools tertiaires et des phénols, je n'ai pas cru nécessaire d'étudier un grand nombre de ces composés. L'influence de l'isomérie du type aromatique sur l'éthérification sera étudiée dans une autre classe de composés aromatiques.

La méthode d'étude de l'éthérification des phénols à 155° a été la même que pour les autres alcools. L'acide libre restant après la fin de l'éthérification a été dosé dans une solution alcoolique en présence de l'acide rosolique.

Phénol $C^6H^5(HO)$. — Le phénol, préparé par plusieurs rectifications du phénol commercial le plus pur, distillait à 181° et fondait vers 40°; son point d'ébullition, quoique un peu bas, ne montait plus par de nouvelles rectifications.

Éthérification du système phénolacetique. — Facteur : 0,3896

Séries.	Facteurs.
65.....	0,3900
66.....	0,3897

Séries.	1h	4h	7h	14h	24h	48h
65.....	1,79	1,38	3,83	6,46	7,46	»
66.....	1,11	»	»	»	7,42	8,72

	72h	96h	120h	144h	168h
65.....	»	»	»	8,39	»
66.....	9,00	8,02	8,96	8,53	8,67

La vitesse initiale absolue du système phénolacétique est égale en moyenne à 1,45; la limite de ce système est 8,64, moyenne des quatre dernières expériences. M. Berthelot

a observé que la limite du système phénolacétique est 7,0 (chauffage : cent trente-six heures à 160°).

Paracrésol $C^6H^4(HO)(CH^3)$. — L'échantillon de ce composé qui a servi à mes expériences a été obtenu par MM. A. Engelhardt et P. Latschinoff par l'action de la potasse fondante sur l'acide parasulfotoluénique. Cet échantillon se trouvait dans la collection donnée par ces savants à la Société chimique russe. Après quelques rectifications, le paracrésol distille vers 200° à 200°,5 et fond à 36°.

Éthérification du système paracrésolacétique. — Facteur : 0,3571.

Séries.	Facteurs.
67.....	0,3561
68.....	0,3561

Séries.	1h	2h	4h	7h	14h	24h
67.....	1,75	»	»	»	»	8,45
68.....	1,05	2,40	3,18	5,15	6,72	9,16
	48h	72h	96h	120h	144h	192h
67.....	9,53	9,19	9,82	9,65	9,78	9,44
68.....	»	»	»	»	9,39	»

La vitesse initiale moyenne est de 1,40; la limite moyenne des quatre dernières expériences est 9,56.

Thymol $C^6H^3(HO)(CH^3)(C^3H^7)$. — Le thymol commercial donne aisément ce composé pur. La cristallisation dans l'alcool, comme le prescrit M. Lallemand, n'est pas commode, à cause de la grande solubilité du thymol dans ce véhicule. Il est préférable de faire cristalliser le thymol dans l'acide acétique cristallisable. On dissout le thymol dans un tiers de son poids d'acide acétique; la dissolution se fait à une douce chaleur. Cette dissolution donne à l'évaporation spontanée le thymol en beaux cristaux prismatiques. J'ai cru nécessaire de sécher ces cristaux réduits en poudre plusieurs jours en présence de la chaux; car ils re-

tiennent beaucoup d'eau mère. Lallemand donne 44° pour le point de fusion du thymol; j'ai trouvé que celui qui cristallise dans l'acide acétique fond à 50°.

J'ai fait deux séries d'essais avec le thymol, la première avec la substance purifiée par cristallisation dans l'alcool, la deuxième avec celle qui a cristallisé dans l'acide acétique. C'est à cette dernière série qu'il faut donner la préférence, car elle a été faite avec le corps le plus pur.

Éthérification du système thymolacétique. — Facteur : 0,2857.

Séries.	Facteurs.
69.....	0,2858
70.....	0,2863

Séries.	1h	2h	7h	14h	24h	48h
69.....	0,58	1,21	2,70	3,37	6,08	»
70.....	0,52	»	»	»	6,42	7,19

	72h	96h	120h	192h	240h
69.....	»	»	8,62	8,69	»
70.....	8,77	9,52	9,44	»	9,48

La vitesse initiale est 0,52; la limite moyenne des deux expériences de la série 66 est 9,46. M. Berthelot a trouvé, pour la limite du système thymolacétique, 8.

α naphtol $C^{10}H^{7}(HO)$. — Ce composé a été obtenu en purifiant le naphtol commercial par des cristallisations dans l'acide acétique faible (1 partie d'acide cristallisable, 2 parties d'eau). Le naphtol se dépose de cette solution chaude en aiguilles blanches. Point de fusion : 95°. Le naphtol n'étant pas soluble à froid dans la quantité d'acide acétique correspondant au poids moléculaire, on a fait deux expériences en faisant le mélange dans les tubes mêmes : c'est pourquoi la précision de ces essais est moindre que celle des essais antérieurs.

Éthérification du système naphtolacétique. — Facteur : 0,294.

Séries.	Facteurs.
71.....	0,2986
72.....	0,2894

Séries.	98h	168h
71.....	6,32	»
72.....	»	6,00

La limite du système naphtolacétique est égale à 6,16, moyenne de ces deux expériences.

La partie la plus intéressante de l'étude de l'éthérification des phénols consiste dans son analogie avec l'éthérification des alcools tertiaires. La vitesse absolue initiale et la limite de l'éthérification fournissent une caractéristique très précise de ces alcools. Comparons ces données pour les phénols.

La vitesse initiale absolue est extrêmement petite, comme le montre le Tableau suivant :

Phénol.....	1,45
Paracrésol.....	1,40
Thymol.....	0,55

Ces chiffres diffèrent énormément des chiffres correspondants fournis par les alcools primaires et secondaires, mais ils coïncident avec la vitesse initiale des alcools tertiaires.

Les limites d'éthérification des phénols sont dans le même cas; elles diffèrent des limites des alcools primaires et secondaires, et n'ont d'analogie qu'avec celles des alcools tertiaires. Voici les limites trouvées :

Phénol C^6H^6O.....	8,64
Paracrésol C^7H^8O....	9,56
Thymol $C^{10}H^{14}O$.....	9,46
α Naphtol $C^{10}H^8O$....	6,16

Ces chiffres concordent parfaitement avec ceux qui sont

inscrits dans le Tableau des limites des alcools tertiaires. La conséquence tirée de l'étude des limites des alcools tertiaires, savoir, que la limite augmente en s'éloignant de la série saturée, trouve une nouvelle confirmation dans l'étude des phénols. Les limites obtenues à 155° avec les phénols sont plus élevées que celles des alcools tertiaires. En voici des exemples :

$C^n H^{2n+2} O$
$C^6 H^{14} O = 3,78$ ou $(0,83)$,

$C^n H^{2n} O$
$C^6 H^{12} O = 7,26$
Allyldiméthylcarbinol.

$C^{10} H^{20} O = 0,46$
Allyldipropylcarbinol.

$C^n H^{2n-6} O$
$C^6 H^6 O = 8,64$
Phénol.

$C^n H^{2n-2} O$
$C^{10} H^{18} O = 3,10$
Diallylpropylcarbinol.

$C^{10} H^{14} O = 9,46$
Thymol.

En mettant sur une ligne horizontale les alcools qui contiennent C^{10}, on trouve que le naphtol $C^{10} H^8 O$, dont la limite est 6,16, fait exception à la règle énoncée. Cependant, si nous discutons le phénomène de l'éthérification des phénols, nous verrons que la limite du naphtol n'est pas anomale.

Dans les conditions de nos expériences, les phénols donnaient des systèmes complètement homogènes ; on ne put observer aucun signe de décomposition des corps mis en réaction : il faut donc conclure que l'éthérification des phénols dans ces conditions s'opère normalement, tandis qu'elle est anomale pour les alcools tertiaires. Or les alcools primaires et secondaires, dont l'éthérification procède aussi normalement, montrent un abaissement de la limite à mesure qu'on s'éloigne de la composition saturée. Les phénols, le thymol et le naphtol sont dans le même cas, puisque le dernier présente une limite plus basse que le premier.

L'éthérification des phénols étant normale, on pourrait, en partant de leurs limites, calculer les limites théoriques vraies des alcools tertiaires. Il manque encore bien des données; mais, quand l'étude ultérieure de l'éthérification aura fourni la loi du changement de la limite d'après la composition des alcools, les limites des phénols donneront les limites des alcools tertiaires.

L'étude de l'éthérification des phénols ne montre aucune particularité qui puisse déceler une différence aussi grande que celle que la théorie de la structure chimique suppose entre les corps aromatiques et les corps gras. C'est la deuxième fois que nous avons l'occasion de faire cette remarque.

Nous ne faisons pas de comparaison entre les limites des phénols, car l'isomérie du type aromatique rend ces comparaisons fort difficiles. Avec lequel des crésols pourrait-on comparer le thymol? Mes recherches ne donnent pas une réponse à cette question.

Après avoir indiqué l'analogie qui existe dans l'éthérification des phénols et des alcools tertiaires, je désire prendre date pour l'étude ultérieure de ces composés dans la même direction.

Les essais exécutés pour étudier l'influence exercée par l'isomérie des alcools et des phénols sur la formation de leurs éthers acétiques se trouvent terminés. Jetons un coup d'œil sur les résultats obtenus et énumérons-les brièvement, laissant leur discussion, ainsi que l'essai de l'appréciation numérique de diverses régularités, aux conclusions par lesquelles ce travail sera clos.

1. L'éthérification des alcools montre la grande *influence qu'exerce la nature primaire, secondaire ou tertiaire* de l'alcool sur la vitesse ainsi que la limite de cette réaction Les alcools primaires montrent les limites les plus élevées ainsi que les vitesses d'éthérification les plus grandes si

on les compare avec les alcools secondaires; les alcools secondaires donnent le même résultat quand on les compare aux alcools tertiaires. Les alcools tertiaires, excepté les phénols, dans les conditions de l'expérience, ne donnent presque pas d'éthers acétiques, ceux-ci se dédoublant en hydrocarbure éthylénique et en acide acétique. Les différences dans la marche de l'éthérification produites par la nature de l'alcool sont tellement grandes, qu'on peut les appliquer pour la diagnose de la nature primaire, secondaire ou tertiaire de l'alcool. Les règles seront données plus tard.

Étant donné un alcool primaire, secondaire ou tertiaire, la vitesse et la limite de son éthérification dépendront encore des conditions suivantes.

2. *Influence de l'isomérie du radical hydrocarboné.* — Le nombre des alcools primaires, secondaires ou tertiaires dépend de l'isomérie de leurs radicaux hydrocarbonés. L'influence de l'isomérie de ces derniers sur les alcools de même nature agit plutôt sur la vitesse que sur la limite de l'éthérification. Dans l'un et l'autre cas, son influence est petite pour les alcools étudiés. L'éthérification des acides isomères, qu'on décrira plus tard, montre que cette influence peut devenir très grande.

3. *Influence de la composition de l'alcool.* — Les alcools non saturés, tant primaires que secondaires et tertiaires, toutes choses égales d'ailleurs, présentent des vitesses moindres et des limites d'éthérification plus faibles que celles des alcools saturés de même teneur en carbone.

4. Enfin, dans les séries d'alcools de même composition, de même nature et de structure chimique analogue, sauf quelques exceptions, *les vitesses ainsi que les limites de l'éthérification sont proportionnelles aux poids moléculaires* et deviennent plus grandes avec l'augmentation de ces derniers.

CONTRIBUTIONS A L'ÉTUDE DES PROPRIÉTÉS PHYSIQUES DES MINÉRAUX MICROSCOPIQUES ;

PAR M. J. THOULET.

INTRODUCTION.

Depuis le jour où le microscope a été employé à étudier les corps appartenant au règne minéral, la science minéralogique a pris un nouvel essor. Les conquêtes scientifiques effectuées se rapportent aussi bien à la Minéralogie pure qu'à la Géologie, car si d'une part on a étudié les minéraux isolés et reconnu leurs propriétés physiques et chimiques, on a d'autre part examiné les roches éruptives ou sédimentaires, c'est-à-dire les associations minérales les plus communes, et obtenu ainsi de précieuses informations sur leur genèse.

La Minéralogie n'est, en définitive, qu'une application complexe des Mathématiques, de la Chimie et de la Physique. On se trouve donc aujourd'hui en face d'un problème de la plus haute importance, et qui consiste à pratiquer toutes les opérations physiques, chimiques et mathématiques sur des minéraux en fragments ou en grains très petits. C'est ce problème que j'ai cherché à résoudre dans quelques-unes de ses parties; j'ai essayé d'aider la Géométrie microscopique par la mesure des angles solides des cristaux microscopiques et par l'étude des angles plans des clivages, la Physique par de nouveaux procédés relatifs à la prise des densités, à la détermination des indices de réfraction, à la constatation de l'attraction magnétique. Enfin, par une disposition permettant d'examiner au microscope des objets lointains, j'ai eu pour but de faciliter certaines expériences de Physique et de Chimie sur des fragments autrement inobservables, soit en raison

de leur opacité, soit pour d'autres causes. Telles sont les idées qui m'ont guidé. Avant d'entreprendre des travaux spéciaux, il m'a semblé qu'il fallait pouvoir expérimenter. Pour cette raison, je n'ai jamais pris plus d'exemples et fait plus d'essais qu'il n'était absolument nécessaire, afin de prouver le degré d'exactitude et la mise en œuvre aisée des méthodes que j'imaginais. Lorsque, malgré mes efforts, je n'ai pu obtenir des résultats aussi exacts que je les aurais espérés, je n'ai pas dissimulé ce que les procédés laissaient à désirer, car il convient d'éclairer, même par un aveu d'impuissance, ceux qui aborderont à leur tour ces problèmes.

Dans la nature, les minéraux sont rarement isolés, et le plus souvent, lorsqu'ils sont en échantillons un peu considérables, ils sont souillés par des substances étrangères. Pour étudier un minéral particulier, il faut d'abord l'isoler des autres minéraux qui l'accompagnent. Je décrirai en premier lieu trois méthodes de triage, l'une basée sur le poids spécifique au moyen d'une liqueur très dense au sein de laquelle certains minéraux enfoncent, tandis que d'autres surnagent, la deuxième fondée sur l'emploi d'un courant d'eau, la troisième purement mécanique.

Les grains une fois obtenus, il faut mesurer leurs angles solides s'ils présentent des facettes cristallines suffisamment nettes, prendre leur densité ou examiner leurs caractères optiques, et cette dernière opération s'exécutera facilement sur des lames minces.

Le diagnostic d'un minéral taillé se base surtout sur la direction de sa ligne d'extinction rapportée à une ligne cristallographique; il faut donc chercher à savoir la position occupée par une section pratiquée au hasard relativement aux axes du solide cristallographique et à ceux de l'ellipsoïde d'élasticité. On peut alors tirer d'utiles renseignements de la connaissance des angles plans de clivage dans certaines zones.

L'étude des propriétés physiques m'a amené à examiner la fusibilité de quelques minéraux, leur densité avant et après fusion, et enfin l'action sous le barreau aimanté.

J'ai voulu pouvoir suivre une action chimique en train de s'effectuer, et, dans ce but, j'ai imaginé une disposition du microscope permettant d'examiner des objets à distance.

En dernier lieu, pour donner une application de ces diverses méthodes, j'ai pris l'exemple d'un fer chromé de Négrepont. Cet échantillon, quoique très impur, soumis à un triage soigneux, a laissé un résidu qui, analysé, a donné une formule extrêmement rapprochée de la formule type de cette espèce minérale.

I.

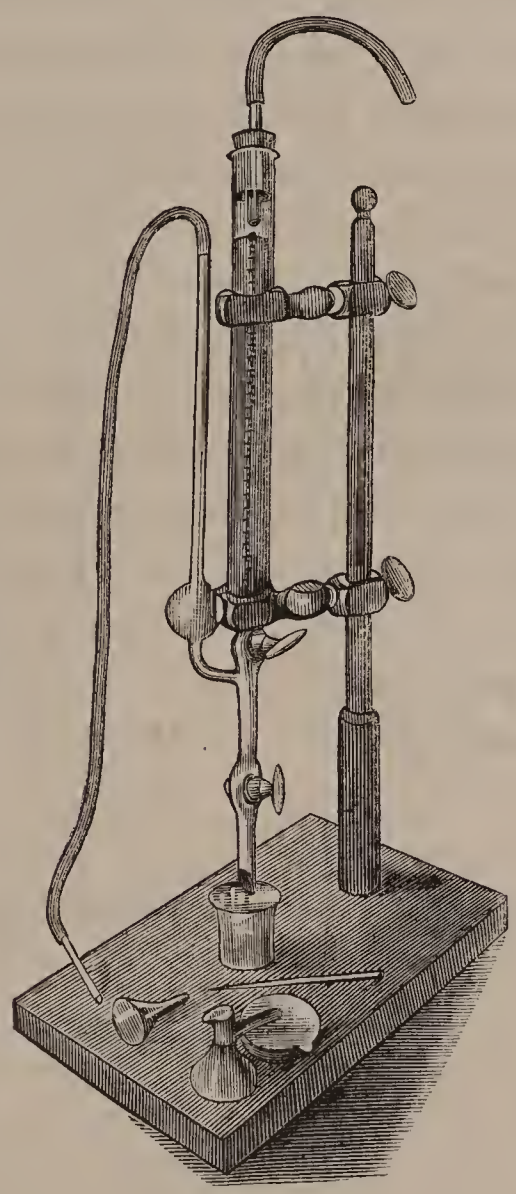
ISOLEMENT DES GRAINS.

1. *Triage par la liqueur d'iodures.* — Le poids spécifique de la plupart des minéraux essentiels des roches est compris entre 2,2 et 3. Il en résulte qu'on peut séparer ces minéraux les uns des autres en les plongeant dans des solutions sans action chimique sur eux et dont le poids spécifique est susceptible de varier entre les mêmes limites. Les solutions d'iodure de mercure dans l'iodure de potassium remplissent ces conditions. En effet, une solution saturée de ces sels à la température de 11° à 15° fournit un liquide dont la densité atteint 2,77. On obtiendra donc des séries de liquides permettant de séparer le quartz d'avec les feldspaths, ceux-ci les uns des autres, et de les isoler tous d'avec les minéraux tels que le pyroxène, le mica, etc., qui possèdent une densité encore plus élevée. Les méthodes d'analyse immédiate employées jusqu'à présent avaient échoué devant le problème de la séparation des divers minéraux exempts de fer habituels dans les roches.

Pour opérer commodément, il est utile d'adopter les dispositions suivantes. L'appareil se compose d'un tube

de verre cylindrique, d'un rayon de $0^m,12$ à $0^m,15$ et haut de $0^m,30$ environ, gradué en centimètres cubes. Ce tube se rétrécit à sa partie inférieure et se raccorde avec un tube plus petit, portant deux robinets séparés par un espace libre d'à peu près $1^{cc},5$, auquel est soudé un autre tube coudé

Fig. 1.



muni d'une boule et communiquant avec l'extérieur. L'appareil est fermé hermétiquement par un bouchon en caoutchouc traversé par un tube ouvert à ses deux extrémités, et tout le système est supporté par un pied en bois; il est susceptible d'être élevé ou abaissé à volonté et est placé au-dessus d'un verre à précipité ou d'une capsule en verre.

La liqueur d'iodures se prépare très simplement en dissolvant dans l'eau, alternativement et jusqu'à refus, de l'iodure de potassium et de l'iodure de mercure rouge et cristallisé. Pour être bien certain d'obtenir le maximum de densité, il est bon de laisser reposer pendant une journée la liqueur après l'avoir préparée; il s'y forme de longues aiguilles cristallines incolores d'iodure double, et l'on décante ou l'on filtre alors la partie restée liquide et qui offre une limpidité parfaite, un grand pouvoir réfringent et la nuance de l'huile d'olives. Un fragment de quartz hyalin abandonné dans le flacon montre, par la position qu'il occupe au sein du liquide, si la densité est suffisamment élevée pour permettre le triage.

Cette liqueur offre l'avantage, quand on l'étend d'eau et que par conséquent on diminue sa densité, de ne point éprouver de contraction de volume pratiquement appréciable. En effet, en appelant V un certain volume de cette liqueur ayant une densité D, si l'on y ajoute un volume V′ d'eau ayant pour densité l'unité, Δ représentant la densité finale du mélange, on aura l'équation

$$(V + V')\,\Delta = VD + V',$$

en supposant qu'il n'y ait pas de contraction, et l'on pourra en déduire

$$(1) \qquad \Delta = \frac{VD + V'}{V + V'}$$

et

$$(2) \qquad V' = \frac{V(D - \Delta)}{\Delta - 1}.$$

Or, une série d'expériences directes où la densité a varié entre des limites différant de 0,15 a permis de constater qu'entre les densités calculées et réelles la différence n'atteint jamais que le troisième chiffre après la virgule, ce qui est insignifiant.

On commence par préparer un certain nombre de flacons

renfermant la liqueur à des degrés de concentration connus et ne différant que peu les uns des autres. Pour analyser une roche, on la pulvérise en grains assez fins pour que leur examen à l'aide d'une forte loupe montre que chacun d'eux présente une composition minéralogique bien homogène. Les essais se prolongent pendant un temps plus considérable avec une poudre très fine, mais ils réussissent aussi bien, à la condition toutefois de n'opérer que par petites portions, afin d'éviter d'engorger le tube. On choisit alors parmi les grains quelques fragments types et on les place à l'intérieur d'un tube de verre largement ouvert à l'une de ses extrémités, mais n'ayant à son autre extrémité qu'un trou très fin qui permet l'accès d'un liquide dans le tube, mais empêche la sortie des grains. On plonge le tube dans les solutions titrées, et l'on se rend compte, en observant s'ils surnagent ou tombent au fond, de la densité respective des minéraux. Cette évaluation rapide du poids spécifique, s'exécutant sur chaque roche, a pour but d'obvier à cet inconvénient que le poids spécifique d'un même minéral varie entre certaines limites dans des gisements différents et selon le degré d'impureté, de sorte qu'il est tel cas, par exemple, où la solution est plus dense que le quartz, tandis que dans d'autres le caractère est inverse.

Le poids spécifique des divers minéraux composants étant connu, on pèsera une certaine quantité (1^{gr} à 2^{gr}) de la roche pulvérisée et on la laissera tomber au sein de la liqueur, dont un volume connu (60^{cc} par exemple) aura été préalablement versé dans le gros tube; on fera le vide dans l'appareil à l'aide du petit tube supérieur en caoutchouc, mis en communication avec une machine pneumatique, de manière à chasser les bulles d'air adhérentes. Les minéraux les plus lourds ne tarderont pas à descendre, et, quand ils seront réunis au fond, on les soutirera en tournant le robinet. La formule (2) permettra de calculer le volume V' d'eau à ajouter à la liqueur type pour la ramener

à une densité Δ capable de laisser tomber un élément de la roche à l'exclusion des autres; on ajoutera ce volume d'eau; en insufflant de l'air par le tube coudé latéral, sur lequel on adapte aussi un tube de caoutchouc, on mélangera intimement les deux liquides, et l'on procédera ainsi par additions successives d'eau distillée et par soutirages à la séparation qualitative et quantitative de tous les éléments de la roche. A chaque opération, on pourra, en aspirant avec précaution par le tube latéral, faire remonter le liquide déjà écoulé dans le petit verre servant de récipient, laver ainsi l'espace compris entre les deux robinets et en détacher les parcelles minérales adhérentes. Les diverses fractions de la liqueur seront réunies et n'auront besoin que d'être évaporées pour être ramenées à leur densité primitive et être utilisées de nouveau.

Si l'on doit séparer un minéral léger et en petite quantité d'un minéral très dense et en grande proportion, il peut se faire que ce dernier entraîne mécaniquement des grains légers et que, le dépôt se faisant très rapidement au fond de l'appareil, ceux-ci soient recouverts et retenus dans leur mouvement ascensionnel. Il y aura lieu, dans ce cas, de ne procéder que par petites quantités à la fois; mais il est plus simple de se servir d'un appareil spécial. Cet appareil se compose d'un petit flacon à large fond, ce qui permet au minéral lourd de s'étaler et de ne point s'entasser; on remplit de liqueur jusqu'à un niveau un peu inférieur à celui d'un tube latéral servant de dégorgeoir; le corps léger remonte, à cause de sa faible pesanteur spécifique, et, aussitôt qu'il est bien rassemblé dans la partie rétrécie du flacon, on fait pénétrer au sein de la liqueur, en ayant soin de ne point produire de courant violent, la pointe effilée d'une pipette remplie de liqueur d'iodures à la même densité. Le niveau s'exhausse et le liquide se déverse en entraînant avec lui le corps léger dans une capsule où on le recueille après l'avoir bien lavé à l'eau chaude.

Dans un Recueil publié à l'époque où je me livrais à ces recherches (*Mineralogical Magazine*, novembre 1877), M. Church avait indiqué un procédé de ce genre comme susceptible de s'appliquer à la séparation d'un grand nombre de minéraux. Le but principal de l'auteur semble avoir été la distinction des pierres employées en joaillerie, tandis que mes recherches, basées sur la non-contraction sensible d'un mélange d'eau et de liqueur, ont pour objet la séparation méthodique des minéraux intégrants des roches par la modification progressive, continue et rigoureuse de la densité d'une même liqueur type au sein de laquelle ils sont contenus. L'appareil de M. Church, tant par ses dispositions générales que par son manque de graduation, se prêterait difficilement à un triage exact, même qualitatif.

2. *Triage par l'eau.* — On peut se servir d'un courant d'eau pour exécuter certains triages. On fait usage, dans ce but, d'un appareil composé d'un tube large, haut de $0^m,25$ environ, muni dans le haut d'un tube soudé latéralement et dans le bas d'un robinet. Ce gros tube contient dans son intérieur un tube plus petit assujetti par un bouchon en caoutchouc et s'élevant à une certaine hauteur. On peut d'ailleurs augmenter à volonté cette hauteur en employant un nouveau tube raccordé au premier par l'intermédiaire d'un tube en caoutchouc.

On opère de deux façons avec cet appareil :

1° Si l'on a affaire à une petite quantité de minéral lourd mélangée à une grande quantité de terre, d'argile ou de toute autre substance légère, on dépose la matière au fond du tube et l'on fait arriver l'eau de haut en bas dans le tube central. Cette eau s'écoule, remonte dans le gros tube en entraînant le corps léger et se déverse par le tube latéral dans un verre à précipité, où on la laisse déposer ce qu'elle tient en suspension. Il suffit de régler convenablement, ce qui n'offre aucune difficulté, la vitesse

du courant d'eau, pour que les parties lourdes ne soient point entraînées.

2° Si l'on a à séparer les uns des autres divers minéraux de poids spécifiques peu différents, on amène au contraire l'eau par le tube latéral. Cette eau commence par refouler la poudre minérale dans le tube central, et elle la pousse de bas en haut à une hauteur qui dépend à la fois du poids spécifique respectif de chaque minéral, de la forme plate ou arrondie du grain de sa poussière, et enfin de la vitesse du courant. On laisse ce triage s'effectuer pendant quelque temps, et en réglant l'arrivée de l'eau on évitera de perdre la moindre parcelle pierreuse. L'eau sortie du tube intérieur suit un tube en caoutchouc et va encore se déverser dans un récipient quelconque. Dès qu'on juge l'opération terminée, on arrête doucement le courant d'eau; les minéraux retombent et se superposent régulièrement, de sorte qu'il ne reste plus qu'à faire traverser le robinet à chaque fraction de la poudre et à la recueillir.

Ce mode de triage ne possède évidemment pas la rigueur du procédé par la liqueur d'iodures, et il ne permettrait qu'une évaluation approximative des proportions relatives des divers éléments minéralogiques d'une roche; cependant il est susceptible de rendre des services dans le cas où l'on aurait à isoler certains minéraux, afin d'en prendre une quantité suffisante pour une analyse chimique. Quelques précautions sont à recommander dans son emploi.

Il convient d'abord de réduire autant que possible la roche en grains à peu près égaux. On y parvient en faisant passer la poudre à travers deux ou trois tamis à mailles différemment espacées et en faisant ainsi trois fractions de ce produit, sur chacune desquelles on opère séparément.

On obtient en général de meilleurs résultats à l'aide d'un faible courant agissant pendant longtemps qu'avec un fort courant agissant en quelque sorte avec brutalité et exigeant une hauteur considérable du tube trieur.

Il est avantageux de se servir d'un tube intérieur aussi fin que possible, sans que pourtant celui-ci puisse se laisser engorger par la poudre minérale ; on obtiendra ainsi une colonne plus haute et dont les produits fractionnés à l'aide du robinet seront d'autant plus purs. Dans certains cas on raccordera à ce tube un ou plusieurs autres tubes très longs et inclinés, ou, ce qui revient au même, un tube coudé plusieurs fois et faisant l'effet d'un serpentin dont l'inclinaison retarde la chute de certaines poussières. La flexibilité du bouchon supérieur en caoutchouc permet de faire subir au tube trieur de légers mouvements, commodes soit pour aller chercher au fond quelques grains non entraînés, soit pour placer l'orifice inférieur exactement au-dessus du robinet et faciliter la sortie des poudres.

Ce mode de séparation s'applique aux minéraux qui tombent au fond de la liqueur d'iodures à son maximum de concentration. La forme spéciale des lamelles de mica, qui offrent beaucoup de prise au courant et sont par conséquent entraînées très loin, permet de séparer celles-ci d'une façon remarquablement nette.

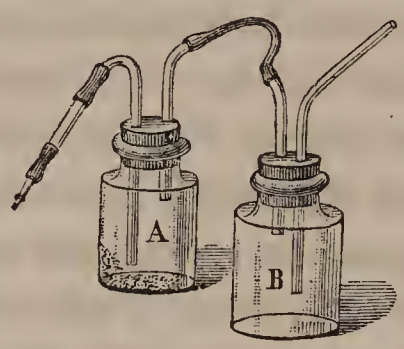
3. *Triage mécanique.* — Cette dernière méthode de triage s'applique dans deux cas : elle sert soit pour achever la purification des grains isolés par l'un ou l'autre des deux modes de triage précédents en supprimant les grains impurs ou de nature étrangère à ceux qu'on désire spécialement recueillir, soit à la séparation des minéraux lourds et dont les densités respectives sont très rapprochées.

L'appareil se compose d'un tube cylindrique en métal, de $0^m,04$ à $0^m,05$ de longueur, auquel on adapte une embouchure effilée et percée d'un très petit trou, analogue au petit tube d'un chalumeau. Ce tube est en communication, par un tube en caoutchouc raccordé à un tube de verre, avec un flacon en verre servant de récipient et qui lui-même communique, par un autre tube en caoutchouc, avec un second flacon en verre dont le bouchon

laisse passer un dernier tube coudé en verre qu'on place entre les lèvres. En aspirant légèrement, on exerce un appel d'air qui pénètre par la pointe effilée et entraîne les grains qui avoisinent cette pointe.

Pour trier mécaniquement une poudre, on l'éparpille sur une plaque de verre dépoli, sous laquelle on place une feuille de papier blanc si l'on veut isoler des grains colorés, ou une feuille de papier noir si l'on désire séparer des

Fig. 2.



grains blancs, et, en approchant la pointe de l'ajutage tenue à la main, on aspire chaque grain dans le récipient. Le second flacon sert à empêcher les poussières d'être entraînées dans la bouche ainsi qu'à condenser l'humidité de l'haleine.

Cet appareil permet d'opérer le triage sous le microscope On dépose la poudre minérale sur une lamelle de verre portant une rainure longitudinale où les grains viennent se déposer en ligne ; on fixe solidement l'ajutage à la colonne du microscope, de façon que son extrémité effilée soit tout proche des grains, et l'on fait passer lentement devant elle la lamelle en aspirant les grains que l'on veut recueillir et que l'on voit passer dans le champ du microscope. On peut opérer ainsi en lumière polarisée, ce qui est souvent très avantageux.

APPLICATIONS.

Comme applications des divers procédés de triage décrits ci-dessus, nous allons donner l'analyse immédiate d'un granite de Vire, celle d'un sable grenatifère de la côte de Bretagne, et enfin la séparation de deux éléments de composition feldspathique et très voisine contenus dans une roche de Santorin.

Granite de Vire. — Un fragment a été pulvérisé dans un mortier d'acier, et la poussière a été partagée en trois portions à l'aide d'un tamisage à travers trois tamis à mailles de $0^{mm},75$, $0^{mm},50$ et $0^{mm},17$ environ. Les grains de la première catégorie, examinés à la loupe, ont été reconnus comme offrant trop de grains de composition minéralogique complexe ; pour ce motif, ils ont été pulvérisés de nouveau et passés aux deux autres tamis. Les grains moyens et les grains fins, observés avec un grossissement suffisant, montrant une composition minéralogique homogène, au moins pour l'immense majorité d'entre eux, ont alors été soumis à l'action de la liqueur d'iodures. Le mica tombait au fond de la liqueur à son maximum de concentration; pour séparer le feldspath et le quartz, on a étendu suffisamment la liqueur pour que celle-ci laissât flotter le feldspath seul; on s'est, dans ce but, servi de petits témoins manifestement quartzeux ou feldspathiques et détachés de la roche. Après séparation du quartz, on a traité cette silice par de l'acide fluorhydrique qui n'a pas laissé de résidu appréciable. Aucune portion de la roche n'a été perdue, de sorte qu'on peut considérer les chiffres des pesées comme fournissant la composition immédiate quantitative de cet échantillon de granite.

I, grains traversant le tamis à mailles de $0^{mm},75$, mais arrêtés par le tamis à mailles de $0^{mm},50$.

II, grains traversant le tamis à mailles de $0^{mm},50$, mais arrêtés par le tamis à mailles de $0^{mm},17$.

III, grains traversant le tamis à mailles de 0,17.

	Mica.	Quartz.	Feldspath.	Poids.
I.....	598	1547	842	2987
II.....	923	2268	1498	4689
III.....	304	1262	758	2324
Total..	1825	5077	3098	10000

Si nous calculons les quantités pour 1000 de chaque minéral contenues dans chacun des trois produits I, II et III, nous arrivons au Tableau suivant :

	I.	II.	III.
Mica.....	200	197	131
Quartz.....	518	483	543
Feldspath....	282	320	326

Ces chiffres montrent que, en pulvérisant une roche et en la fractionnant par des tamisages successifs, la proportion de mica diminue dans les portions plus finement pulvérisées, tandis qu'au contraire la proportion de feldspath augmente.

Sable de Houat (*Bretagne*). — Ce sable a été traité par la liqueur d'iodures à différents degrés de concentration, pour séparer successivement les gemmes, le carbonate de chaux à l'état de coquilles et enfin le quartz ; le fer oxydulé a été isolé à l'aide du barreau aimanté. Les gemmes sont constituées par du grenat, un peu de corindon et d'oxyde d'étain et du fer titané. Le triage a été effectué sans perdre aucune partie, de sorte que ce dosage peut être considéré comme quantitatif.

I, refusé au tamis à mailles de $0^{mm},75$.

II, refusé au tamis à mailles de $0^{mm},50$.

III, refusé au tamis à mailles de $0^{mm},17$.

IV, traversant le tamis à mailles de $0^{mm},17$.

A, portion flottant dans la liqueur d'iodures à son maximum de concentration.

B, portion tombant dans cette même liqueur.

I.	A... α	Carbonate de chaux		66,2	303,4	509,9
		Quartz		237,2		
	B...	β. Galène		1,5	206,5	
		γ. Gemmes		205,0		
II.	A...	1. Coquilles blanches	Carbonate. 49,7	53,4	292,1	1962,7
			a. Quartz.. 3,7			
		2. Coquilles rouges et quartz	Carbonate. 25,8	47,1		
			b. Quartz.. 21,3			
		3. Quartz	Carbonate. 12,0	186,5		
			c. Quartz.. 174,5			
		4. Coquilles entières et fragments poreux		5,1		
	B...	5. Gemmes			1670,6	
III.	A...	1. Carbonate	Carbonate. 52,2	56,4	366,3	7496,6
			a. Quartz.. 4,2			
		2. Quartz	Carbonate. 46,4	309,9		
			b. Quartz.. 263,5			
	B...	3. Fer oxydulé		25,4	7130,6	
		4. Gemmes		7105,2		
IV.	A...	1. Carbonate et quartz			8,2	30,5
	B...	2. Fer oxydulé		5,6	22,3	
		3. Gemmes		16,7		

En définitive, ce sable, pris en bloc, contient les proportions suivantes :

Gemmes	8997,5	10000,0
Quartz	704,4	
Carbonate de chaux	252,3	
Fer oxydulé	31,0	
Divers	14,8	

Andésite amphibolique du cap Acrotiri, à Santorin. — M. Fouqué [1], en employant la solution de biiodure de mercure dans l'iodure de potassium, a pu séparer nettement et à un état de pureté complète les différents éléments minéralogiques d'une andésite amphibolique du cap Acrotiri, à Santorin. Cette roche est composée d'un feldspath et de sphérolithes de couleur rosée. Le feldspath extrait, d'un poids spécifique de 2,618, offre à l'analyse la composition suivante :

---

[1] *Santorin et ses éruptions,* par F. Fouqué, professeur au Collège de France (Masson; Paris, 1879), p. 366-368.

		Quantité d'oxygène.	
Silice	59,4	31,7	
Alumine	27,4	12,6	
Chaux	5,7	1,6	3,6
Magnésie	1,4	0,5	
Soude	5,9	1,5	
Potasse	0,2	0,0	
	100,0		

Les propriétés optiques de ces grains montrent qu'ils sont constitués par un mélange où le labrador domine et dont les autres éléments sont la sanidine et l'oligoclase.

Les sphérolithes, de poids spécifique égal à 2,456, ont la composition suivante, entièrement différente de celle du feldspath de la roche :

Silice	75,9
Alumine	14,5
Sesquioxyde de fer	0,5
Chaux	1,3
Magnésie	0,7
Soude	6,2
Potasse	0,9
	100,0

II.

OBSERVATION DES GRAINS.

1. *Mesure des angles solides des cristaux microscopiques.* — Il est possible de mesurer au microscope les angles solides de cristaux extrêmement petits dont les dimensions atteignent à peine quelques centièmes de millimètre. On parvient à ce résultat en opérant de la manière suivante.

On commence par adapter à la tête de la vis servant à régler le mouvement lent du microscope un disque divisé en un nombre quelconque de parties égales, cinq cents par

exemple, et l'on mesure à quel déplacement vertical correspond une fraction de tour déterminée par le passage en face d'un repère fixe de l'une des divisions du disque. Ce principe, bien connu d'ailleurs et très fréquemment employé dans les instruments de Physique, est celui de la vis micrométrique. La détermination se fait en mesurant directement le déplacement vertical de la tige du microscope sur la colonne qui la supporte pour un certain nombre, le plus grand possible, de tours complets de la tête de vis, et en prenant ensuite comme diviseur de ce nombre de millimètres le produit du nombre de tours de la tête du disque par le nombre de divisions porté par cette tête. Ce travail se fait une fois pour toutes et sert dans les opérations subséquentes. On dépose les cristaux sur une lame de verre sans s'astreindre à leur donner telle ou telle position particulière ni s'inquiéter de l'inclinaison prise par l'arête à mesurer, car il suffit que cette arête soit visible. S'il s'agit de cristaux déposés par évaporation, on se borne à placer une goutte de la solution mère sur un verre et à la laisser se dessécher dans le vide de la machine pneumatique, sous une cloche contenant du chlorure de calcium ou enfin à l'air libre. Si l'on veut examiner certains enduits cristallins qui tapissent l'intérieur de druses, on grattera le minéral avec une aiguille et on laissera tomber la poussière obtenue sur la lame de verre. Le cristal choisi et placé au centre du champ, on en met successivement au point quatre points observés avec le grossissement convenable, deux d'entre eux étant placés sur l'arête à mesurer et les deux autres situés respectivement, d'une façon d'ailleurs absolument quelconque, sur l'une et l'autre face du dièdre à mesurer. On note le nombre de divisions du disque qui, pour chaque mise au point, ont passé devant l'index immobile fixé au corps du microscope, et l'on réduit ces nombres en millimètres et fractions de millimètre. Sans toucher alors à la préparation, on remplace l'oculaire par

une chambre claire (la plus commode est celle du modèle Vérick), et l'on projette l'image du cristal sur une feuille de papier où l'on marque avec la plus grande rigueur, par une piqûre d'aiguille, la position des quatre points choisis. On retire la préparation et on la remplace par un micromètre-objectif dont on projette les divisions sur la même feuille de papier demeurée immobile; on note le grossissement obtenu, c'est-à-dire l'échelle du dessin. Enfin, au double décimètre, on mesure et on réduit encore en millimètres toutes les distances qui séparent les quatre points les uns des autres. On possède maintenant toutes les données nécessaires à la solution du problème.

En effet, les quatre points constituent les quatre sommets d'un tétraèdre dont une arête est précisément celle de l'angle solide cherché. Or on connaît, par la mesure directe du dessin à la chambre claire, la projection du tétraèdre sur le plan horizontal et, par les cotes respectives des quatre sommets, la projection de ce même tétraèdre sur le plan vertical. On pourrait donc, si on le jugeait convenable, traiter la question par la Géométrie descriptive et arriver au résultat cherché au moyen d'une construction graphique. Il est cependant préférable de procéder par le calcul. Pour cela, on cherche l'hypoténuse des trois triangles rectangles donnant les vraies grandeurs des côtés du tétraèdre. Il y a avantage, pour cette partie du problème, à opérer graphiquement et à mesurer directement sur une feuille de papier l'hypoténuse du triangle rectangle dont les côtés de l'angle droit sont la différence des cotes verticales et la projection horizontale. On calcule alors l'angle au sommet de chacun des trois triangles se réunissant au sommet du tétraèdre et dont l'opération précédente a fourni la valeur des trois côtés. Chacun de ces angles constitue un côté d'un triangle sphérique dont on peut obtenir un ou plusieurs angles correspondant précisément à l'angle dièdre ou aux angles dièdres cherchés. Il est évident qu'en prenant sur un même

cristal et d'une même visée plusieurs points, si ces points sont les sommets de ce cristal, on obtiendra par une seule et même opération les angles solides de plusieurs facettes cristallines.

La difficulté de ce procédé est de saisir nettement le moment de la mise au point; mais il suffit d'un peu de pratique pour mener à bien cette opération. On aura soin d'éclairer le plus possible les deux faces de l'angle, et l'on y parviendra en tournant la préparation avec les doigts ou avec la plaque tournante du microscope jusqu'à ce qu'on aperçoive l'arête en face de soi, ce qui indique, par suite du renversement des images produit par l'instrument, que l'arête fait en réalité face à la lumière. On emploie les forts grossissements pour obtenir plus d'exactitude dans les mises au point; mais alors il devient malaisé de se rendre compte de la disposition générale du cristal au milieu de cette succession de plans se remplaçant rapidement les uns les autres sous le regard. C'est pourquoi on commencera par employer de faibles grossissements, afin de bien connaître le cristal, tandis que les forts objectifs seront réservés pour les mesures. Un microscope binoculaire rendra dans ce cas d'excellents services. Un dernier genre d'erreur consiste à mettre au point une arête ou un point vu par transparence à travers le cristal; on obtient alors une valeur inexacte de l'angle, puisque dans ce cas la distance focale, qui, par vue directe, n'est influencée que par la distance de l'instrument au cristal, c'est-à-dire par ce que nous avons déjà appelé *cote du cristal,* deviendrait, dans une vision par transparence, fonction de l'indice de réfraction de la substance. Ce déplacement de la distance focale a donné lieu au procédé de détermination des indices de réfraction des corps transparents en lames minces connu sous le nom du duc de Chaulnes. On évitera cette erreur en évaluant la hauteur relative des diverses faces ou arêtes par une étude soigneuse à de faibles grossissements ou au

microscope binoculaire, et même par un tracé graphique approximatif de la coupe du cristal.

M. le Dr Wertheim a donné un procédé analogue pour la mesure des angles solides des cristaux microscopiques dans un travail dont nous n'avons eu connaissance qu'après la publication de la Note insérée au *Bulletin de la Société minéralogique de France*, t. I, p. 68, juillet 1878). Ce travail porte la date du 16 janvier 1862 et est intitulé *Ueber eine am Zusammengesetzten Mikroskope angebrachte Verrichtung zum Zwecke der Messung in der Tieferichtung und eine hierauf gegrundete neue Methode der Krystall bestimmung*; il a paru probablement dans les *Comptes rendus de l'Académie des Sciences* de Vienne. Le procédé du Dr Wertheim est essentiellement le même que celui qui vient d'être décrit, et il consiste en une mise au point successive de quatre points situés deux sur l'arête à mesurer et deux respectivement sur l'une et l'autre face du dièdre. Il y a cependant une différence notable dans la façon d'obtenir la projection horizontale de l'angle. M. Wertheim fait successivement passer au point de croisement d'un réticule chacune des droites joignant entre eux les points choisis et mesure le déplacement à l'aide d'une seconde vis micrométrique adaptée au porte-objet du microscope. Nous nous bornons au contraire, sans changer en rien la position d'ailleurs absolument quelconque du cristal, à prendre un dessin à la chambre claire. Ce procédé permet de supprimer une vis à tête divisée et évite les difficultés et les chances d'erreur dues à l'installation des droites, à leur passage sous les fils croisés, et enfin à leur mesure micrométrique; il offre donc, au point de vue de la simplicité, un avantage d'autant plus à considérer qu'il s'agit de mesures ne dépassant pas quelques millièmes de millimètre.

Nous donnerons les formules dont M. Wertheim se sert pour trouver l'angle solide d'un cristal et pour se

rendre compte de l'erreur commise dans ses évaluations; elles s'appliquent du reste entièrement au procédé que nous avons décrit plus haut.

Soient a, b, c trois points situés dans un même plan et (x_1, y_1, z_1), (x_2, y_2, z_2), (x_3, y_3, z_3) leurs coordonnées; l'équation du plan passant par ces trois points sera

$$Ax + By + Cz = D,$$

dans laquelle

$$\begin{aligned} A &= y_1(z_2 - z_3) + y_2(z_3 - z_1) + y_3(z_1 - z_2), \\ B &= z_1(x_2 - x_3) + z_2(x_3 - x_1) + z_3(x_1 - x_2), \\ C &= x_1(y_2 - y_3) + x_2(y_3 - y_1) + x_3(y_1 - y_2). \end{aligned}$$

De même, l'équation du plan passant par les trois points d, e, f dont les coordonnées sont (x_4, y_4, z_4), (x_5, y_5, z_5), (x_6, y_6, z_6), sera

$$A'x + B'y + C'z = D',$$

où

$$\begin{aligned} A' &= y_4(z_5 - z_6) + y_5(z_6 - z_4) + y_6(z_4 - z_5), \\ B' &= z_4(x_5 - x_6) + z_5(x_6 - x_4) + z_6(x_4 - x_5), \\ C' &= x_4(y_5 - y_6) + x_5(y_6 - y_4) + x_6(y_4 - y_5); \end{aligned}$$

l'angle d'inclinaison de ces deux plans sera

$$\cos\omega = \frac{AA' + BB' + CC'}{\sqrt{A^2 + B^2 + C^2}\sqrt{A'^2 + B'^2 + C'^2}},$$

et cette valeur sera négative lorsqu'elle s'appliquera à un angle obtus.

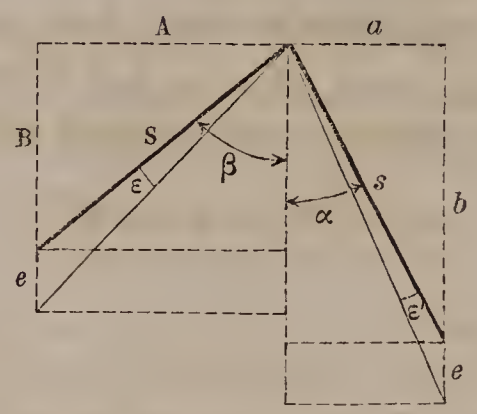
Si au lieu de six points, qui est le cas général, on en prend seulement quatre, dont deux sont situés sur l'arête à mesurer, on mettra à la place des valeurs (x_5, y_5, z_5) et (x_6, y_6, z_6) les valeurs de deux points déjà connus (x_2, y_2, z_2) et (x_3, y_3, z_3).

L'erreur se calcule de la façon suivante. Soient

$\alpha + \beta$ le véritable angle d'inclinaison;

$\alpha + \beta - \varepsilon - \varepsilon'$ l'angle trouvé;
b et B les coordonnées perpendiculaires vraies;

Fig. 3.



$b + e$ et $B + e$ les coordonnées observées, e étant l'erreur provenant de causes diverses, mauvaise construction des vis, erreur personnelle de l'observateur, etc. :

$$\operatorname{tang}\alpha = \frac{a}{b}, \quad \operatorname{tang}\beta = \frac{A}{B}, \quad \operatorname{tang}(\alpha - \varepsilon') = \frac{a}{b+e},$$

$$\operatorname{tang}(\beta - \varepsilon) = \frac{A}{B+e},$$

$$\operatorname{tang}(\alpha - \varepsilon') = \frac{\operatorname{tang}\alpha - \operatorname{tang}\varepsilon'}{1 + \operatorname{tang}\alpha \operatorname{tang}\varepsilon'} = \frac{a}{b+e},$$

$$\operatorname{tang}(\beta - \varepsilon) = \frac{\operatorname{tang}\beta - \operatorname{tang}\varepsilon}{1 + \operatorname{tang}\beta \operatorname{tang}\varepsilon} = \frac{A}{B+e}.$$

Remplaçant $\operatorname{tang}\alpha$ et $\operatorname{tang}\beta$ par leurs valeurs, il vient

$$\operatorname{tang}\varepsilon' = \frac{(e+b)\operatorname{tang}\alpha - a}{a\operatorname{tang}\alpha + b + e} = \frac{ea}{a^2 + b^2 + eb},$$

$$\operatorname{tang}\varepsilon = \frac{eA}{A^2 + B^2 + eB}.$$

$$\operatorname{tang}(\varepsilon + \varepsilon') = \frac{e^2(aB + Ab) + e[a(A^2+B^2) + A(a^2+b^2)]}{e^2(bB - aA) + e[b(A^2+B^2) + B(a^2+b^2)] + (a^2+b^2)(A^2+B^2)}.$$

Posant $a^2 + b^2 = s^2$ et $A^2 + B^2 = S^2$, la différence entre l'angle vrai et l'angle trouvé sera

$$\operatorname{tang}(\varepsilon + \varepsilon') = \frac{e(aS^2 + As^2)}{s^2 S^2}$$

Pour un angle dont l'arête est $0^{mm},5$, on a trouvé expérimentalement pour e la valeur $0^{mm},0015$ pour un grossissement de 280 fois. Posons

$$a = 0^{mm},355, \quad A = 0^{mm},355,$$

$$\text{(I)} \qquad \tang(\varepsilon + \varepsilon') = 0,00426 = \tang 14';$$

si l'on avait $S = 1^{mm},0$, $s = 1^{mm},0$, $A = 0^{mm},71$, $a = 0^{mm},71$ avec un grossissement de 280 fois, il viendrait

$$\text{(II)} \qquad \tang(\varepsilon + \varepsilon') = 0,00213 = \tang 7'.$$

Enfin, si l'on s'était servi pour ces mesures d'un grossissement de 70 fois, on aurait eu $e = 0,022$ et pour le cas (I)

$$\tang(\varepsilon + \varepsilon') = 0,06248 = \tang 3^\circ 34',$$

pour le cas (II)

$$\tang(\varepsilon + \varepsilon') = 0,03124 = \tang 1^\circ 47'.$$

2. *Densité des minéraux microscopiques.* — La liqueur de biiodures permet de prendre d'une façon extrêmement exacte le poids spécifique d'un minéral. Lorsque ce poids spécifique est inférieur à 2,77, limite maximum de la densité de la liqueur, on peut dire que l'approximation dépend uniquement de l'opérateur, et le procédé s'applique à des fragments absolument microscopiques.

L'instrument est le même que celui qui sert au triage des éléments des roches; cependant il y a avantage à avoir un réservoir supérieur un peu large et haut seulement de $0^{m},08$ à $0^{m},09$, y compris la partie effilée se rattachant au robinet. Ce réservoir est d'ailleurs fermé par un bouchon en caoutchouc muni d'un tube en verre et d'un tube en caoutchouc, qu'on met en communication avec la machine pneumatique de manière à pouvoir enlever l'air. On se sert toujours, pour opérer plus rapidement, d'un même flacon à densité, dont le volume est d'environ 3^{cc}

et qui contient un poids d'eau parfaitement connu à diverses températures.

On verse d'abord la liqueur, puis la poudre minérale; on insuffle de l'air pour agiter, et l'on ajoute goutte à goutte, avec une pipette effilée, de l'eau distillée récemment bouillie, en ayant soin de répéter l'agitation à chaque fois; puis on laisse reposer, et l'on examine à la loupe ou même au microscope si les grains montent ou descendent. Quand on approche de la fin de l'opération, le procédé est tellement sensible, qu'il convient de ne plus ajouter d'eau pure, mais bien un mélange d'eau et de liqueur, ce qui modifie moins brutalement la densité. Aussitôt le repos des grains obtenu, on décante, on remplit le flacon à densité de liqueur dont on prend le poids et on note la température. Pour avoir le poids spécifique, il suffit de diviser le poids de la liqueur par celui de l'eau à la même température.

On remarquera qu'il est inutile de peser le corps, ce qui est d'un grand avantage dans bien des cas.

Un second procédé s'applique aux minéraux dont la densité dépasse 2,77; mais, comme il oblige à peser les corps, il est limité à ceux du poids minimum de $0^{gr},01$. La balance de Plattner est pourtant assez sensible pour permettre d'opérer sur $0^{gr},004$ ou $0^{gr},005$ de matière.

On procède de la façon suivante [*Note sur un nouveau procédé pour prendre la densité de minéraux en fragments très petits*, par M. J. Thoulet (*Bull. Soc. minéral. de France*, t. II, p. 189; 1879)].

On fabrique, avec de la cire vierge, une sorte de boulette ayant à peu près la forme d'un grain de blé, mais moitié plus petite, et au centre de laquelle on noie un petit fragment d'un minéral quelconque, de manière à donner à l'ensemble, grâce à cette sorte de lest, une pesanteur spécifique supérieure à 1 et ne dépassant pas 2. Je me sers pour cela d'une esquille de feldspath, mais il est évident que tout autre silicate inattaquable pourrait jouer le même

rôle. Ce système, bien lissé entre les doigts, après avoir été, s'il est nécessaire, légèrement ramolli à une douce chaleur, constitue un flotteur de poids P. A l'aide d'une simple pression des doigts, on colle à ce flotteur le corps dont on veut prendre la densité, qui peut être d'ailleurs en un ou plusieurs fragments et dont on connaît exactement le poids p. On plonge le tout dans une douzaine de centimètres cubes de la liqueur de biiodures. En ajoutant, comme précédemment, de l'eau goutte à goutte et en agitant à chaque fois, afin de bien mélanger, on parvient à donner à la liqueur une densité telle, que le système du flotteur et des corps qui lui sont accolés y flotte exactement, ou, en d'autres termes, n'y monte ni ne descende. On pourra même, s'il est nécessaire, recourir à la machine pneumatique pour enlever les bulles d'air adhérentes. On prélève alors sur cette liqueur un échantillon dont on prend la densité Δ par les méthodes ordinaires. On retire le flotteur, on le lave à l'eau, on le sèche avec précaution, et, en se servant d'une pince, on arrache les minéraux accolés, en ayant bien soin de ne pas déformer le flotteur qui garde en creux l'impression exacte des fragments qu'il supportait. On replonge alors le flotteur dans la solution d'iodures, qui, nécessairement, est maintenant trop pesante, et l'on y ajoute encore de l'eau jusqu'à ce que ce flotteur n'y monte ni ne descende. On soumet, s'il y a lieu, à la machine pneumatique, et l'on prend la nouvelle densité D. On possède dès lors tous les éléments pour résoudre le problème.

En effet, soient P le poids, V le volume et D la densité du flotteur; on a

$$V = \frac{P}{D}.$$

Soient p le poids, v le volume et d la densité du corps à étudier; on a

$$v = \frac{p}{d}.$$

Soit enfin Δ la densité de la liqueur où flotte le système du flotteur et des minéraux accolés ; on a

$$\Delta = \frac{P + p}{V + v} = \frac{P + p}{V + \frac{p}{d}},$$

d'où

$$d = \frac{p\,\Delta}{P + p - \Delta V} = \frac{p\,\Delta}{P + p - \frac{\Delta P}{D}}.$$

Chacune des valeurs précédentes sera évaluée en tenant compte des corrections habituelles.

3. *Étude au microscope des sections de minéraux en grains très fins.* — Lorsqu'on examine au microscope des poudres minérales, on est privé de l'aide qu'apportent au diagnostic certaines propriétés n'appartenant guère qu'aux minéraux taillés. La surface des grains cristallins est toujours plus ou moins irrégulière, ce qui trouble l'étude des propriétés optiques, telles que la mesure des extinctions entre les nicols croisés ou le polychroïsme ; l'observation des clivages est presque impossible ; en outre, si l'on veut étudier les minéraux opaques en lumière réfléchie, on ne peut orienter au centre du goniomètre à microscope un grain très petit et dont la face n'est le plus souvent pas réfléchissante. Je me sers alors d'un ciment dans lequel je noie la poudre minérale et assez dur pour être poli et même taillé en lamelles minces. Parmi un grand nombre de ciments divers, qui nécessairement ne doivent se solidifier que par dessiccation et non par refroidissement, afin de ne point risquer de troubler par l'action de la chaleur les propriétés optiques si sensibles des minéraux, je donne la préférence à un mélange d'oxyde de zinc et de silicate de oude ou mieux de potasse ; on mêle à l'oxyde de zinc environ le dixième en volume de la poudre à examiner, et l'on ajoute assez de silicate de potasse pour en faire une pâte

épaisse. On dépose alors sur une lame de verre un fragment de tube de verre, haut de quelques millimètres, à bords aplanis, et qui fait l'office de moule. On y verse la pâte, on la recouvre d'un peu de papier, on la comprime avec le doigt et on la laisse sécher. Au bout de deux ou trois jours, au plus, la matière est sèche; le plus souvent elle se contracte et se détache seule du moule. On peut polir alors cette roche artificielle absolument comme une roche naturelle; elle est assez tenace pour être réduite en lame très mince, car le fer chromé préparé de cette façon montre sa transparence. Il suffit de coller la matière entre deux lames de verre pour pouvoir la conserver et étudier au microscope, en lumière transmise, les minéraux qu'elle contient, et qui sont facilement discernables au milieu de la pâte opaque qui les environne.

III.

ÉTUDE DES LAMES MINCES.

1. *Angles plans des clivages.* — Lorsqu'on examine au microscope une lame mince pratiquée dans l'épaisseur d'une roche, on voit que les divers cristaux qui y sont contenus sont atteints par les deux surfaces de la lamelle sous les angles les plus variés; pour quelques-uns d'entre eux seulement, le hasard a permis que les sections se fissent parallèlement ou à peu près à certaines faces remarquables du cristal supposé complet et isolé. Or c'est justement à ces cas spéciaux qu'on se rapporte dans la pratique pour déterminer l'espèce minéralogique du cristal et de ses analogues au moyen de l'angle fait avec un côté par la direction d'extinction entre les nicols croisés. Une autre cause vient encore troubler la netteté, déjà si rare, des contours des cristaux, noyés dans l'épaisseur de la lame mince. Les cristaux, par suite de circonstances spéciales,

tantôt inhérentes à leur mode de formation, tantôt accidentelles et consécutives à la formation du minéral, ont leurs bords plus ou moins déchiquetés, dentelés et corrodés. Il serait donc à désirer que, une section étant donnée, on pût se rendre un compte au moins approximatif de l'orientation de cette section par rapport aux faces typiques de l'espèce cristalline. Pour résoudre ce problème, on doit chercher à s'appuyer sur un caractère assez général pour se laisser reconnaître au microscope dans les fragments presque les plus petits, offrant en soi un caractère de fixité absolue et se reliant directement, par sa nature même, avec les éléments connus du cristal complet. Le clivage répond à toutes ces conditions.

Le problème, dans toute sa généralité, peut donc s'énoncer de la manière suivante : *Étant données de formes et de dimensions angulaires les traces des clivages d'un minéral sur une section artificielle quelconque, reconnaître la position de cette face artificielle par rapport aux éléments du cristal type.* Ainsi énoncé, le problème vient prendre sa place parmi les questions appartenant au domaine de la Cristallographie mathématique.

L'équation générale pourrait certainement s'obtenir en appliquant la Géométrie analytique, mais un pareil travail, quel que puisse être sa valeur au point de vue mathématique, serait peu utile en pratique, à cause de son extrême complication. Dans la grande majorité des roches, l'intérêt se concentre d'ailleurs sur quelques minéraux et sur quelques-unes de leurs zones. C'est justement l'étude de ces cas spéciaux que nous nous proposons ici, parce qu'ils sont les plus particulièrement importants dans les observations pétrologiques. Nous considérerons uniquement les trois zones parallèles aux axes cristallographiques, celles-ci étant les seules dans lesquelles on ait étudié graphiquement, jusqu'à ce jour, les valeurs diverses des angles d'extinction, et nous opérerons ces déterminations sur les minéraux les plus répandus

dans les roches éruptives, le pyroxène, l'amphibole, l'orthose et les feldspaths tricliniques.

PYROXÈNE.

Le pyroxène appartient au système monoclinique; il cristallise sous la forme d'un prisme plus ou moins modifié; trois zones offrent un intérêt particulier, les zones pg^1, ph^1 et h^1g^1. Les clivages sont au nombre de cinq; deux sont respectivement parallèles aux faces m du prisme primitif : ils sont souvent interrompus, mais très nets; un troisième est parallèle à h^1, un quatrième à g^1, et enfin le cinquième est parallèle à la base p. Les trois derniers sont beaucoup moins parfaits que les deux premiers : la plupart du temps, ils ne se distinguent pas, sauf dans le diallage, où il y a au contraire prédominance du clivage parallèle à h^1.

Zone pg^1. — Les clivages parallèles à m, qui sont les plus importants, font entre eux un angle de 87°5′; sur la face p, leur angle est de 95° 10′42″; sur la face g^1, les traces de ces clivages m seront parallèles et feront, par conséquent, un angle nul. En supposant une troncature artificielle notée par e, avec un exposant variable suivant l'angle que fera le plan variable lui-même de cette troncature avec le plan de la face p, les angles plans des traces de clivage prendront les valeurs indiquées au Tableau suivant. Ces valeurs ont été obtenues par une suite de calculs de Trigonométrie sphérique basés sur les données cristallographiques de M. Des Cloizeaux et dont on trouvera le détail dans un Mémoire publié aux *Annales des Mines* [*Variations des angles plans des clivages sur les faces des principales zones dans le pyroxène, l'amphibole, l'orthose et les feldspaths tricliniques*, par M. Thoulet (*Ann. des Mines*, juillet-août 1878)].

(¹) Dans le travail sur le même sujet inséré aux *Annales des Mines*,

La face p aura la forme d'un rectangle dont les quatre angles seront plus ou moins tronqués par les traces des faces m du prisme primitif; la face g^1 offrira l'aspect d'un parallélogramme, et il en sera de même des faces e intermédiaires entre p et g^1. Sur le Tableau, la colonne I désigne l'angle des plans de section avec la face p, les colonnes II et III l'angle des clivages m entre eux et son supplément, enfin la colonne IV indique la section notée minéralogiquement.

Pyroxène. — Zone $p\,g^1$.

I.	II.	III.	IV.
0°	84°.49'.18"	95°.10'.42"	p
5	85. 3	94.57	$e^{6,52}$
10	85.45	94.15	$e^{3,24}$
15	85.59	94. 1	$e^{2,12}$
20	88.38	91.22	$e^{1,56}$
25	90.51	89. 9	$e^{1,20}$
30	93.40	86.20	$e^{1,00}$
35	97. 5	82.55	$e^{0,80}$
40	101. 9	78.51	$e^{0,68} = e^{\frac{2}{3}}$
45	105.55	74. 5	$e^{0,56}$
50	111.27	68.33	$e^{0,48}$
55	117.45	62.15	$e^{0,40}$
60	124.50	55.10	$e^{0,33} = e^{\frac{1}{3}}$
65	132.41	47.19	$e^{0,26} = e^{\frac{1}{4}}$

j'avais simplement noté les faces en o, en a et en e par un exposant indiquant le rapport des longueurs coupées, sur les arêtes supérieures et latérales du prisme monoclinique du pyroxène et de l'amphibole, par chacune des sections. Au contraire, dans les Tableaux qui suivent, j'ai donné la véritable notation cristallographique, obtenue en multipliant les nombres trouvés par l'inverse du rapport $\frac{b}{h} = \frac{1000}{399,089}$ pour le pyroxène et $\frac{b}{h} = \frac{1000}{257,534}$ pour l'amphibole.

I.	II.	III.	IV.
70°	141°.14′	38°.46′	$e^{0,21}$
75	150.22	29.38	$e^{0,15}$
80	159.59	20. 1	$e^{0,10}$
85	169.55	10. 5	$e^{0,05}$
90	180. 0	0. 0	g^1

Zone ph^1. — Ainsi que nous l'avons dit, la face *p* aura la forme d'un rectangle modifié sur les angles et quadrillé par les clivages *m*; la face h^1 sera un rectangle où les clivages seront indiqués par des lignes parallèles entre elles et aux côtés du rectangle; les facettes naturelles ou artificielles intermédiaires, notées *o* ou *a* selon qu'elles seront faites sur le sommet antérieur ou sur le sommet postérieur du prisme, seront des losanges, et les traces des clivages *m* s'y croiseront sous les angles inscrits au Tableau suivant. Les trois autres clivages fourniront des traces parallèles aux diagonales du losange, et par conséquent perpendiculaires entre elles.

Pyroxène. — Zone ph^1.

I.	II.	III.	IV.
0°	95°.11′	84°.49′	p
5	94. 0	86. 0	$a^{6,100}$
10	92.46	87.14	$a^{2,824}$
15	92.56	87. 4	$a^{2,092}$
20	93. 4	86.56	$a^{1,580}$
25	93.38	86.22	$a^{1,264}$
30	94.38	85.22	$a^{1,052} = a^1$
35	96. 8	83.52	$a^{0,892}$
40	98. 4	81.56	$a^{0,768} = a^{\frac{3}{4}}$
45	100.32	79.28	$a^{0,668} = a^{\frac{2}{3}}$
50	103.32	76.28	$a^{0,584}$
55	105.50	74.10	$a^{0,512} = a^{\frac{1}{2}}$
60	111.18	68.42	$a^{0,448}$

I.	II.	III.	IV.
65°	116°. 6′	63°.54′	$a^{0,392}$
70	121.38	58.22	$a^{0,340} = a^{\frac{1}{3}}$
75	127.50	52.10	$a^{0,288}$
80	134.46	45.14	$a^{0,240} = a^{\frac{1}{4}}$
85	142.24	37.36	$a^{0,196} = a^{\frac{1}{5}}$
90	150.38	29.22	$a^{0,148}$
95	159.26	20.34	$a^{0,100}$
100	168.40	11.20	$a^{0,056}$
105	178. 6	1.54	$a^{0,008}$
106.1′	180. 0	0. 0	h^1

Pyroxène. — Zone ph^1.

I.	II.	III.	IV.
0°	95°.11′	84°.49′	p
5	96.50	83.10	$o^{5,804}$
10	99. 0	81. 0	$o^{2,804}$
15	101.40	78.20	$o^{1,792}$
20	104.54	75. 6	$o^{1,280}$
25	108.42	71.18	$o^{0,968} = o^1$
30	113. 8	66.52	$o^{0,752} = o^{\frac{3}{4}}$
35	118.14	61.46	$o^{0,572}$
40	124. 2	55.58	$o^{0,472} = o^{\frac{1}{2}}$
45	130.32	49.28	$o^{0,372}$
50	137.44	42.16	$o^{0,288}$
55	145.38	34.22	$o^{0,216}$
60	154. 6	25.54	$o^{0,152}$
65	163. 6	16.54	$o^{0,092}$
70	172.24	7. 36	$o^{0,040}$
73°59′	180. 0	0. 0	h^1

Zone $h^1 g^1$. — Dans toutes les faces de cette zone, les deux clivages parallèles à m, le clivage parallèle à h^1 et le

clivage parallèle à g^1 auront les traces parallèles entre elles et aux côtés du parallélogramme représentant la face. Ce parallélogramme pourra évidemment être un rectangle dans certaines positions. Au contraire, le clivage parallèle à p coupera toutes les traces suivant un certain angle que nous appellerons δ et que nous calculerons. Nous supposerons pour cela un plan assujetti à passer par l'axe du prisme primitif jouant le rôle d'axe de zone, et nous ferons tourner ce plan autour de l'axe de zone d'un angle ρ, variant de zéro pour le parallélisme avec la face g^1 à 90° lorsqu'il sera parallèle à h^1.

Angles du parallélogramme de section. — Zone $h^1 g^1$.

ρ.	δ.	$180° - \delta$.	
0°	106° 1′	73° 59′	g^1
5	105.58	74. 2	$g^{1,20}$
10	105.47	74.13	$g^{1,45}$
15	105.30	74.30	$g^{1,78}$
20	105. 6	74.54	$g^{2,24}$
25	104.35	75.25	$g^{2,93}$
30	103.58	76. 2	$g^{4,10}$
35	103.14	76.46	$g^{6,59}$
40	102.24	77.36	$g^{16,05}$
43° 32′ 30″	101.45.3	78.14.57	m
45	101.28	78.32	$h^{39,28}$
50	100.27	79.33	$h^{8,88}$
55	99.21	80.39	$h^{4,98}$
60	98.10	81.50	$h^{3,43}$
65	96.55	83. 5	$h^{2,48}$
70	95.36	84.24	$h^{2,06}$
75	94.15	85.45	$h^{1,68}$
80	92.51	87. 9	$h^{1,40}$
85	91.26	88.34	$h^{1,13}$
90	90. 0	90. 0	h^1

AMPHIBOLE.

L'amphibole cristallise dans le même système que le pyroxène ; comme lui, elle est monoclinique : les calculs seront donc identiques aux précédents, les angles seuls seront changés.

Les clivages dans les diverses variétés d'amphibole sont les suivants :

Trémolite. — Clivage suivant m, très facile et très net ; traces suivant h^1 et g^1.

Pitkaranitite. — Clivage facile parallèlement à h^1.

Arfwedsonite. — Clivage facile et d'un vif éclat suivant m (le prisme primitif est de 123° 55′ au lieu de 124° 11′, valeur pour l'amphibole proprement dite) ; clivage imparfait suivant g^1.

Hornblende. — Clivage très facile et d'un éclat vitreux parallèlement à m ; indistinct suivant g^1.

Amphibole. — Zone pg^1.

I.	II.	III.	IV.
0°	122°.32′.20″	57°.27′.40″	p
5	122.45	57.15	$e^{3,236}$
10	123.21	57.39	$e^{1,606}$
15	124.22	55.38	$e^{1,056} = e^{1}$
20	125.48	54.12	$e^{0,779}$
25	127.37	52.23	$e^{0,606}$
30	129.51	50. 9	$e^{0,491} = e^{\frac{1}{2}}$
35	132.28	47.32	$e^{0,403}$
40	135.27	44.23	$e^{0,337}$
45	138.48	41.12	$e^{0,283}$
50	142.29	37.31	$e^{0,236}$
55	146.29	33.31	$e^{0,198} = e^{\frac{1}{4}}$
60	150.44	29.16	$e^{0,164}$
65	155. 1	24.59	$e^{0,131}$

I.	II.	III.	IV.
70°	159°.58′	20°. 2′	$e^{0,103}$
75	164.50	15.10	$e^{0,074}$
80	169.49	10.11	$e^{0,049}$
85	174.53	5. 7	$e^{0,026}$
90	180. 0	0. 0	g^1

Amphibole. — Zone ph^1.

I.	II.	III.	IV.
0°	57°.27′.40″	122°.32′.20″	p
5	56.32	123.28	$a^{6,042}$
10	56. 0	124.0	$a^{3,066}$
15	55.48	124.12	$a^{2,066}$
20	56. 0	124. 0	$a^{1,961}$
25	56.32	123.28	$a^{1,246}$
30	57.28	122.32	$a^{1,033} = a^1$
35	58.48	121.12	$a^{0,876}$
40	60.36	119.24	$a^{0,753} = a^{\frac{3}{4}}$
45	62.54	117. 6	$a^{0,655} = a^{\frac{1}{3}}$
50	65.46	114.14	$a^{0,570}$
55	69.20	110.40	$a^{0,498} = a^{\frac{1}{2}}$
60	73.40	106.20	$a^{0,437}$
65	79. 0	101. 0	$a^{0,378}$
70	85.28	94.32	$a^{0,326} = a^{\frac{1}{3}}$
75	93.20	86.40	$a^{0,275}$
80	102.52	77. 8	$a^{0,229}$
85	114.20	65.40	$a^{0,182}$
90	127.58	52. 2	$a^{0,139}$
95	143.46	36.14	$a^{0,092}$
100	161.24	18.36	$a^{0,046}$
104°58′	0. 0	0. 0	h^1

Amphibole. — Zone ph^1.

I.	II.	III.	IV.
0°	57°.27′.40″	122°.32′.20″	p
5	58.48	121.12	$o^{5,834}$
10	60.36	119.24	$o^{2,832}$
15	62.52	117. 8	$o^{1,822}$
20	65.44	114.16	$o^{1,311}$
25	69.18	110.42	$o^{0,997} = o^1$
30	73.38	106.22	$o^{0,781}$
35	78.56	101. 4	$o^{0,622}$
40	85.24	94.36	$o^{0,501} = o^{\frac{1}{2}}$
45	93.14	86.46	$o^{0,401}$
50	102.46	77.14	$o^{0,316}$
55	114.14	65.46	$o^{0,244} = o^{\frac{1}{4}}$
60	127.50	52.10	$o^{0,180}$
65	143.36	36.24	$o^{0,121}$
70	161.12	18.48	$o^{0,069}$
75	179.54	0.6	$o^{0,002}$
75°2′	180.0	0.0	h^1

Angles du parallélogramme de section. — Zone $h^1 g^1$.

ρ.	δ.	$180° - \delta$.	
0°	104°.58′	75°. 2′	g^1
5	104.55	75. 5	$g^{1,10}$
10	104.45	75.15	$g^{1,20}$
15	104.29	75.31	$g^{1,33}$
20	104. 6	75.54	$g^{1,48}$
25	103.37	76.23	$g^{1,65}$
30	103. 2	76.58	$g^{1,87}$
35	102.21	77.39	$g^{2,17}$
40	101.34	78.26	$g^{2,59}$
45	100.42	79.18	$g^{3,28}$
50	99.45	80.15	$g^{4,38}$
55	98.43	81.17	$g^{7,08}$

ρ.	δ.	$180° - \delta$.	
60°	97°.37′	82°.23′	$g^{21,97}$
62°5′40″	97. 7.53″	82.52.7″	m
65	96.27	83.33	$h^{16,31}$
70	95.13	84.47	$h^{5,46}$
75	93.57	86. 3	$h^{3,07}$
80	92.39	87.21	$h^{2,01}$
85	91.20	88.40	$h^{1,40}$
90	90. 0	90. 0	h^1

ORTHOSE.

L'orthose cristallise dans le système monoclinique et sous la forme d'un prisme rhomboïdal oblique de 118°48′. Elle possède un clivage facile et parfait suivant p, un deuxième clivage moins facile et quelquefois interrompu suivant g^1, et enfin un clivage très difficile suivant les faces m. Nous ne nous occuperons que des deux premiers, les seuls qui soient d'un intérêt pratique.

Zone $h^1 g^1$. — Nous chercherons, comme dans les cas précédents, les angles faits par les traces du clivage parallèle à g^1 avec les traces du clivage parallèle à p.

Angles du parallélogramme de section. — Zone $h^1 g^1$.

ρ.	δ.	$180° - \delta$.	
0°	116°. 7′	63°.53′	g^1
5	116. 2	63.58	$g^{1,11}$
10	115.46	64.14	$g^{1,23}$
15	115.20	64.40	$g^{1,38}$
20	114.44	65.16	$g^{1,55}$
25	113.57	66. 3	$g^{1,76}$
30	113. 0	67. 0	$g^{2,04}$
35	111.53	68. 7	$g^{2,41}$
40	110.35	69.25	$g^{2,97}$
45	107. 7	70.53	$g^{3,89}$

ρ.	δ.	$180° - \delta$.	
50°	107°.29′	72°.31′	$g^{5,77}$
55	105.42	74.18	$g^{11,87}$
59°24′	104.0.46″	75.59.14″	m
60	103.46	76.14	$h^{82,85}$
65	101.42	78.18	$h^{8,46}$
70	99.31	80.29	$h^{4,20}$
75	97.14	82.46	$h^{2,66}$
80	94.52	85. 8	$h^{1,85}$
85	92.27	87.33	$h^{1,30}$
90	90. 0	90. 0	h^{1}

LABRADOR.

Le labrador appartient au système triclinique et cristallise sous la forme d'un prisme doublement oblique de 121°37′; il offre un clivage facile suivant p, un deuxième clivage moins facile suivant g^1, enfin des traces de clivage suivant m. Comme pour l'orthose, nous nous sommes borné à calculer les angles plans des parallélogrammes représentant les sections du prisme du labrador par des plans assujettis à passer tous par l'axe vertical; si l'on fait varier l'angle de rotation vers la droite, la section, se confondant d'abord avec g^1, passera par la position m et finira par coïncider avec h^1, tandis qu'en faisant varier ρ vers la gauche cette section, partant de la même position g^1, passera par la position t et coïncidera ensuite avec h^1. Dans ce mouvement, d'abord vers la droite, puis vers la gauche, la section occupera toutes les positions possibles aux facettes appartenant à la zone $h^1 g^1$, la seule qui présente un véritable intérêt pratique. Le Tableau des valeurs angulaires calculées donnera donc les angles des parallélogrammes de section de cette zone, angles qui, en réalité, indiquent l'inclinaison pour chaque section des traces du clivage parallèle à p sur les traces du clivage parallèle à g^1.

Angles du parallélogramme de section. — Zone $h^1 g^1$.

ρ (droite).	δ.	1800 — δ.	
0°	116°. 8′.58″,83	63°.51′. 1″,17	g^1
5	116.11.59,62	63.48. 0,38	
10	116. 4.30	63.55.30	
15	115.46.50	64.13.10	
20	115.18.50	64.41.10	
25	114.40.20	65.19.40	
30	113.51.10	66. 8.50	
35	112.51.50	67. 8.10	g
40	111.42. 0	68.18. 0	
45	110.21.50	69.38. 0	
50	108.51.40	71. 8.20	
55	107.11.40	72.48.20	
60	105.22.20	74.37.40	
60°48′12″,47	105. 3.43,44	74.56.16,56	m
65	103.24. 0	76.36. 0	
70	101.18. 0	78.42. 0	
75	99. 5. 0	80.55. 6	h
80	96.46. 0	83.14. 0	
85	94.22.50	85.37.10	
90	91.56.40	88. 3.20	
93°55′8″,93	90. 1. 0	89.59. 0	h^1

Angles du parallélogramme de section. — Zone $h^1 g^1$.

ρ (gauche).	δ.	1800 — δ.	
0°	116°. 8′.58″,83	63°.51′. 1″,17	g^1
5	115.55.40	64. 4.20	
10	115.31.50	64.28.10	
15	114.57.40	65. 2.20	
20	114.13. 0	65.47. 0	g
25	113.18. 0	66.42. 0	
30	112.12.20	67.47.40	
35	110.56.30	69. 3.30	

ρ (gauche).	δ.	$180 - \delta$.	
40°	109°.30′.30″	70°.29′.30″	
45	107.54.30	72. 5.30	
50	106. 9. 0	73.51. 0	g
55	104.14.30	75.45.30	
60	102.11.40	77.48.20	
60°55′56″,31	101.47.55,43	78.12. 4,57	t
65	100. 1.20	79.58.40	
70	97.44.50	82.15.10	
75	95.23.10	84.36.50	h
80	92.58. 0	87. 2. 0	
85	90.30.50	89.29.10	
86° 4′51″,07	89.59. 0	90. 1. 0	h^1

Si l'on calcule dans les autres feldspaths tricliniques (anorthite, oligoclase et albite) l'angle que fait l'arête de zone $g^1 h^1$ avec la brachydiagonale, et que l'on en compare la valeur avec celle trouvée pour le labrador, on obtient le Tableau suivant :

	δ.	$180° - \delta$.
Labrador.....	116°. 8′.58″,83	63°.51′. 1″,17
Anorthite.....	115.55.50	64. 4.10
Oligoclase.....	116.28. 0	63.32. 0
Albite.....	116.28.30	63.31.30,30

L'extrême analogie de ces diverses valeurs, dont la différence maximum atteint à peine 0°,5 et se trouve bien en deçà des limites d'erreur de la mesure des angles au microscope, nous autorise à conclure que le Tableau des valeurs calculées pour le labrador peut, sans erreur sensible, être utilisé pour tous les feldspaths tricliniques.

2. *De l'apparence dite chagrinée présentée par un certain nombre de minéraux examinés en lames minces.* — Il existe un certain nombre de minéraux qui, examinés en lames minces sous le microscope, offrent une apparence qu'on a appelée *chagrinée*. Cette apparence

est, comme l'indique son nom, analogue à celle de la peau de chagrin; elle consiste en une série de points ou de lignes plus ou moins foncées, plus ou moins larges et plus ou moins distinctes courant sur le fond de la roche. Dans quelques minéraux très réfringents et transparents, comme le péridot, le chagriné observé avec un fort grossissement et en lumière polarisée offre l'aspect d'un semis de points colorés d'une certaine façon sur le fond général de la plage coloré d'une teinte uniforme et différente de la première. On regardait cette apparence comme une fonction assez régulière de la dureté, et cette opinion semble appuyée par l'observation directe, car plus une substance est dure et plus le chagriné paraît accentué. Le chagriné tient, dans la plupart des cas, à un défaut de polissage; nous allons démontrer que cette cause est générale et qu'elle n'est pas due à des particularités de structure du minéral; pour cela, nous étudierons comment l'aspect chagriné dépend du polissage, dans quels minéraux on le constate et la valeur que ce caractère est susceptible de présenter relativement au diagnostic des minéraux microscopiques. Nous n'avons pas manqué, pendant le cours de ces recherches, de prendre l'avis, pour tout ce qui concerne les considérations pratiques, d'un artiste, M. Ivan Werlein, dont l'habileté et l'expérience sont bien connues de tous ceux qui s'occupent d'Optique minéralogique.

Rappelons en quelques mots la façon dont se fabriquent les plaques minces.

La roche est usée à l'aide de matières dures pulvérisées, telles que le grès, puis avec de l'émeri dont la grosseur est de moins en moins grande. Aussitôt qu'elle a atteint l'épaisseur convenable, qui, pratiquement, est telle qu'on peut lire au travers les caractères d'imprimerie sur lesquels elle est placée, on la polit en la frottant, selon les cas, sur un drap mouillé recouvert de rouge anglais, ou avec de la

potée d'étain ou du tripoli répandu sur un fort papier collé sur le disque du tour de lapidaire, ou avec de la poix mélangée de potée d'étain, uniformément étalée sur un disque en cuivre ou sur un morceau de velours, ou enfin, et le plus souvent s'il s'agit de roches, à sec sur un plan de verre. La plaque terminée a une épaisseur variant de $\frac{1}{100}$ à $\frac{3}{100}$ de millimètre.

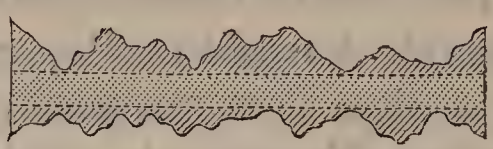
Dans la préparation d'une face plane, il y a donc deux périodes.

α. La première est une usure au moyen d'un corps très dur, émeri ou corindon, de dureté 9 dans l'échelle de Mohs, ou bien encore de tripoli. La matière rocheuse est sillonnée de stries variant à chaque instant de position et qui, sans cesse renouvelées par le mouvement du disque et celui de la main de l'ouvrier, attaquent la roche de plus en plus profondément et en diminuent l'épaisseur. Quelle que soit la finesse des grains d'émeri, on n'obtient jamais ainsi une surface polie, et l'observation au microscope, sous un fort grossissement et dans l'air, montre toujours la présence de stries.

β. La seconde période est celle du polissage. La roche, réduite à l'épaisseur convenable par usure, est frottée contre une matière tendre, rouge anglais, potée d'étain, tripoli de Venise, velours ou plan de verre, et prend un poli plus ou moins parfait selon la matière employée et la durée de l'opération.

En définitive, on peut représenter ces deux phases de l'opération par le schéma ci-contre (*fig.* 4). Après

Fig. 4.



l'usure, la roche ou le minéral offrira l'aspect montré en coupe par la section ombrée de droite à gauche, tandis

qu'après le polissage les aspérités seront enlevées et l'on aura une tranche à faces bien parallèles. La matière polissante opérera non plus par sa dureté supérieure, elle se bornera à produire une sorte d'éclatement des portions en saillie ; aussitôt ces saillies éliminées, comme elle est plus tendre, elle perdra la presque totalité de son action.

En résumé, la formation d'une face parfaitement plane comporte deux périodes : 1° usure par production de stries ; 2° polissage par ablation de ces stries.

L'effet d'usure, montré par l'observation au microscope à l'aide de grossissements suffisamment forts, est toujours produit par un corps plus dur que le corps usé, et ainsi s'explique l'emploi exclusif de l'émeri de dureté 9 pour l'usure des roches dont la dureté moyenne est de 6,5 à 7. Il est d'ailleurs absolument conforme aux idées reçues en Minéralogie de dire que tout corps est rayé ou strié par un corps plus dur que lui.

Il est bien entendu que nous faisons abstraction ici des effets du choc qui permettrait, par exemple, de briser un diamant avec un marteau d'acier incomparablement moins dur que lui. Il y a là des phénomènes de rupture, de cassure, de brisement et non point d'usure telle que nous avons défini plus haut ce mode d'action.

Le polissage est d'un ordre tout différent. Comme il se pratique par l'ablation des portions en saillie des stries laissées par l'usure, il se fait non point à l'aide d'un corps plus dur qui créerait de nouvelles stries, mais d'un corps de dureté inférieure ou au plus égale, et l'on peut énoncer l'axiome : *Un corps préalablement usé est poli par un corps moins dur ou aussi dur que lui.* La durée du polissage sera évidemment d'autant plus longue que le corps polissant sera plus tendre ; en revanche, ce polissage en sera d'autant plus parfait.

Si l'on prend un morceau de verre dépoli sur une ou deux de ses faces, et qu'on l'étudie à un fort grossissement,

on observe que sa surface, recouverte d'une grande quantité de stries, empêche absolument, par lumière transmise, de distinguer les objets placés en arrière. Cet effet résulte de ce que les rayons lumineux venant des corps éclairés sont réfractés d'une manière confuse par les irrégularités de la surface du verre, agissant en quelque sorte comme une infinité de petits prismes orientés dans toutes les directions. Si l'on mouille le verre d'une goutte d'eau, on distingue avec une certaine netteté la différence entre la lumière et l'ombre, mais on ne peut apercevoir les objets ; au contraire, si l'on y dépose une goutte de baume de Canada recouverte d'une lamelle, le verre devient absolument transparent : c'est le phénomène présenté par l'opale hydrophane, qui devient transparente quand ses vacuoles, d'abord pleines d'air, se remplissent ensuite d'eau, milieu d'indice de réfraction supérieur. Les préparations microscopiques allemandes sont souvent faites sur un verre dépoli rendu transparent à la place occupée par la roche par le baume de Canada qui colle celle-ci. On en conclura que, lorsqu'un corps rugueux est plongé dans un fluide, ses rugosités n'apparaîtront que si le fluide possède un indice de réfraction différent de celui du corps rugueux; elles seront d'autant plus nettes que l'indice du fluide différera davantage de celui du solide et disparaîtront entièrement aussitôt que ces indices seront égaux.

Nous allons maintenant essayer de nous servir des remarques précédentes pour expliquer les phénomènes qu'on observe alors qu'on examine des minéraux réduits en lames minces.

L'apparence chagrinée appartient aux minéraux suivants : péridot, sphène, pléonaste, fer chromé, gahnite, hercynite, zircon, grenat, idocrase, staurotide, épidote, apatite (probablement quand elle est pénétrée de quartz), pyroxène augite (probablement infiltré par de la tridymite dans les roches altérées).

Dans certaines préparations, on a trouvé l'aspect chagriné à une zéolithe et à un calcaire, tandis qu'un feldspath était absolument lisse. Il est évident que le feldspath doit toujours être lisse lorsqu'il est plongé dans du baume, car son indice varie de 1,52 à 1,53 et celui du baume est 1,53, c'est-à-dire égal. Quant à la calcite, l'aspect chagriné ne se rencontre jamais dans les grandes plages, mais seulement dans les agrégats cristallins, de sorte qu'on peut l'attribuer soit à des fissures séparant les cristaux, soit à ce que les cristaux, disposés confusément, montrent par lumière transmise tantôt l'absorption résultant de la réfraction ordinaire, tantôt celle de la réfraction extraordinaire, tantôt les deux plus ou moins mêlées entre elles. Les échantillons de calcite chagrinée sont rares ; il n'a pas été possible de reproduire artificiellement l'aspect chagriné sur des lames de spath d'Islande noyées dans le baume.

Expériences. — Une plaque de verre dépoli d'indice 1,53 était simplement translucide ; mouillée d'eau, elle laissait apercevoir les contours des corps ; plongée dans le baume d'indice 1,53, elle était devenue absolument transparente ; dans le sulfure de carbone (indice = 1,63), on aperçut encore le chagriné, qui devint plus net avec du sulfure de carbone tenant du soufre en dissolution. Cette lame a pu être parfaitement polie, c'est-à-dire rendue transparente dans l'air avec du papier recouvert de tripoli de Venise.

Une lame de quartz rugueux a offert les mêmes phénomènes, car elle est devenue transparente quand elle a été plongée dans le baume ; elle a été polie au papier et au tripoli.

Un péridot de provenance inconnue, en gros fragments de 1^{cc} à 2^{cc}, a été poli de façon à devenir une lame ne présentant aucun chagriné. L'opération a été faite avec le papier et le tripoli de Venise. Comme on pouvait objecter

que cet échantillon était peut-être filonien, c'est-à-dire de nature particulière, on a isolé quelques cristaux de péridot d'un basalte de Fogo, et ceux-ci ont été parfaitement polis au papier de tripoli.

Le polissage du péridot en fragments absolument microscopiques au sein d'une roche demande quelques précautions. Supposons, en effet, du péridot environné de cristaux de feldspath; si l'on emploie une matière polissante de dureté intermédiaire entre celles du péridot et du feldspath : ce dernier, étant usé, ne tardera pas à diminuer d'épaisseur, tandis que les grains de péridot, plus résistants, se mettront en saillie, et, le frottement continuant, ils seront emportés en brisant la mince lamelle qui les environne. La préparation sera donc perdue. Si l'on polit avec une substance très douce, il faudra un temps considérable.

Un basalte porphyroïde de Bouigues (Cantal), contenant olivine, fer oxydulé, augite, labrador en grands cristaux, microlithes de labrador, d'augite, de fer oxydulé, et enfin de la calcite et de la limonite comme produits d'altération, a été poli au papier et à la potée d'étain : le pyroxène et le péridot y sont devenus absolument lisses, même dans l'air; le feldspath y était un peu rugueux, parce que la potée d'étain, plus dure que lui, l'avait usé; mais cette rugosité disparut dans le baume.

L'aspect chagriné d'une lamelle mince de péridot contenu dans un basalte préparé à la façon ordinaire et bien débarrassé de baume a montré un aspect des plus rugueux dans l'air; dans du baume, le chagriné avait diminué, quoique encore parfaitement apparent : c'était l'aspect ordinaire du minéral. Imbibé de sulfure de carbone contenant du soufre, il diminuait davantage, mais sans disparaître, ce qui était naturel, puisque son indice (1,678) était encore supérieur à celui du liquide le plus réfringent que l'on connaisse actuellement. En continuant l'examen sous le microscope, le sulfure de carbone ne tardait pas à

s'évaporer, et l'on constatait la réapparition subite des rugosités.

Ces observations conduisent aux conclusions suivantes :

1° Le chagriné dépend du mode de préparation de la amelle, de la durée de l'opération, de l'habileté personnelle de l'ouvrier et enfin de la nature du milieu qui noie la préparation. Bien que, toutes choses égales d'ailleurs, il soit à peu près proportionnel à la dureté, on comprend que dans de telles conditions cette apparence n'offre aucun caractère se rattachant rigoureusement aux propriétés physiques particulières du minéral. Il suit de là qu'en employant des moyens de polissage suffisants on peut faire disparaître les rugosités de tous les minéraux. On les ferait encore disparaître de tous les minéraux mal polis, quels qu'ils soient, si l'on possédait des liquides d'indice de réfraction convenable.

2° Les rugosités d'un minéral diaphane disparaissant à la vue aussitôt que le corps est plongé dans un milieu ayant même indice que lui, on trouve dans ce phénomène un procédé pour connaître, au moins approximativement, l'indice de ce corps. Pour cela, on prépare une série de liquides d'indice connu, savoir :

Eau	1,34
Alcool	1,36
Glycérine	1,41
Huile d'olive	1,47
Huile de faînes	1,50
Essence de girofle	1,54
Essence de cannelle	1,58
Essence d'amandes amères	1,60
Sulfure de carbone	1,63

On recouvre alors le minéral, qui devra être préalablement amené à offrir deux faces parallèles rugueuses,

d'une goutte de chacun de ces liquides, en commençant par le moins réfringent, et l'on note quel est celui qui fait disparaître les stries.

IV.

ÉTUDE DES PROPRIÉTÉS PHYSIQUES.

1. *Étude sur la fusibilité des minéraux et sur leur densité après fusion.* — La connaissance exacte du point de fusion des minéraux en général, et surtout de ceux qui font partie des roches, serait d'une haute importance aussi bien pour l'étude des caractères physiques de ceux-ci que pour l'histoire des masses rocheuses éruptives, dans la formation desquelles la chaleur et les phénomènes qui l'accompagnent ont joué un rôle capital. Malheureusement la difficulté de pareilles études est considérable, surtout lorsqu'il s'agit de corps de composition compliquée, tels que la plupart des silicates, où souvent un mélange mécanique d'impuretés vient encore jeter l'irrégularité dans les faits observés. L'emploi du microscope en Minéralogie a enlevé une partie de la confiance qu'on avait autrefois dans la pureté des minéraux et a montré des impuretés on pourrait presque dire partout, ce qui a augmenté les difficultés. Dans le présent travail, nous avons essayé d'apporter quelque lumière dans le sujet ; pour cela nous avons d'abord fait un examen critique des résultats obtenus par les savants qui se sont occupés de la question, et nous avons ensuite exécuté un certain nombre d'expériences nouvelles ; mais, nous le reconnaissons, malgré tout le soin avec lequel nous avons opéré, nous avons gagné peu de chose, et l'exposé de nos recherches aura pour but principal de montrer que l'observation, même la plus délicate, est insuffisante si elle ne s'applique à des échantillons microscopiques, ou, en d'autres termes, si elle n'est pas d'un ordre microscopique. En supposant qu'on n'ait commis aucune

erreur dans l'évaluation du moment où commence la fusion, si les fragments employés ont quelques millimètres de surface, on ne pourra pas répondre qu'ils ne contiennent des impuretés, et, au lieu de la rigueur absolue, on n'aura plus qu'une approximation dont il sera même impossible d'estimer le degré.

Plusieurs savants se sont livrés à des recherches relatives à la fusibilité des minéraux. Le premier en date est Von Kobell, dans un travail intitulé *Vorschlag zu einer Scala über die Schmelzbarkeit der Mineralien* (*Erdm. Journ. prakt. Chem.*, t. X, p. 258-260; 1837). Kobell, frappé de l'insuffisance et du vague des termes dont on se servait pour marquer la fusibilité, imagina une échelle du genre de celle qui avait été déjà inventée pour les duretés. Pour dresser cette échelle, il n'employa pas de méthode bien déterminée : il fondit ou essaya de fondre chaque minéral au chalumeau et nota si le minéral examiné fondait plus ou moins facilement que d'autres minéraux choisis sans grands motifs comme termes de comparaison. Kobell fournit ainsi aux minéralogistes une façon abrégée de s'entendre entre eux, mais rien de plus. Son échelle se composait des sept degrés suivants :

1. Jamesonite.
2. Natrolite.
3. Grenat almandin.
4. Actinote.
5. Orthose (adulaire).
6. Bronzite.
7. Infusibilité complète.

Le Mémoire de Kobell se termine par une liste de quatre-vingt-dix minéraux, dont nous donnerons plus loin un extrait.

Berthier s'occupa spécialement de la fusibilité des silicates, d'abord dans un Mémoire séparé, puis dans son *Traité*

des essais par la voie sèche (Paris, 1848). Ses essais furent exécutés avec beaucoup plus de méthode que ceux de son prédécesseur, et il chercha à se rendre compte, au moins approximativement, du degré de chaleur nécessaire pour fondre les silicates. Il opéra en effet tantôt dans un fourneau à vent donnant environ 150^{pyr} de chaleur en deux heures, tantôt dans les fours de la manufacture de Sèvres, dont il évaluait la température à 140^{pyr}, et enfin dans un fourneau de calcination où la chaleur ne dépassait pas 50 à 60^{pyr}. Berthier ne dressa point de Tables, mais ses expériences le conduisirent à formuler les conclusions suivantes (*loc. cit.*, t. I, p. 392) :

1° Parmi les alcalis, les terres alcalines et les terres, la propriété fondante à l'égard de la silice croît et décroît comme la force chimique de la base. La solubilité dans l'eau suit le même ordre. Les plus fusibles des composés que la silice peut former avec la chaux et l'alumine (*loc. cit.*, p. 399-400), sont ceux qui sont compris entre $(\dot{C}a\dddot{A}l)\ddot{S}i$ et $(\dot{C}a,\dddot{A}l)\ddot{S}i^{\frac{1}{2}}$, et ils sont d'autant plus fusibles qu'ils se rapprochent davantage d'avoir pour base $\dot{C}a^2\dddot{A}l$; ils fondent assez bien encore quand cette base est $\dot{C}a\dddot{A}l$, mais ils deviennent beaucoup moins fusibles quand la base est $\dot{C}a\dddot{A}l^2$. Les silicates de chaux et d'alumine peuvent contenir un grand excès de chaux sans cesser d'être fusibles, mais alors ils le sont d'autant moins qu'ils renferment plus d'alumine.

La chaux, la magnésie et l'alumine (*loc. cit.*, p. 416), combinées deux à deux en telles proportions que ce soit, ne peuvent former aucune combinaison fusible ni même ramollissable. Le plus souvent, le mélange reste pulvérulent. Mais ces trois terres ensemble produisent des composés qui, la plupart, se ramollissent à une haute température et dont quelques-uns sont fusibles en verre transparent. On doit qualifier ces composés d'aluminates doubles.

2° Parmi les silicates métalliques simples, la fusibilité est d'autant plus grande que l'oxyde qu'ils contiennent est doué d'une plus grande énergie chimique. Mais la même relation n'a plus lieu quand on compare entre elles des bases de familles différentes, les alcalis, les terres alcalines et les terres, avec les oxydes métalliques.

3° La fusibilité des silicates doubles et multiples dépend de la fusibilité des silicates élémentaires qui les composent; il paraît même que la fusibilité des silicates multiples est plus grande que la fusibilité moyenne des silicates composants.

Plattner, dans son *Traité du chalumeau* [*Manuel d'analyse qualitative et quantitative au chalumeau* (Cornwall-Thoulet); Paris, Dunod, 1874], classe les silicates en cinq catégories, savoir :

I.	Silicates fondant facilement en une perle.		
I-II.	»	»	avec difficulté en une perle.
II.	»	»	facilement sur les bords.
II-III.	»	»	difficilement sur les bords.
III.	»	infusibles.	

Dans la liste des minéraux relevée dans l'Ouvrage précité, nous trouvons que la cryolite, la natrolite, le grenat almandin et l'actinote portent le signe I, ce qui fait que la première catégorie de Plattner correspond aux degrés 1, 2, 3 de Kobell; I-II correspond à 4, l'orthose a le signe II, correspondant au 5 de Kobell, enfin le signe II-III est le 6 de Kobell, tandis que III marque l'infusibilité absolue.

En 1868, M. L. Elsner publiait une série de recherches relatives à l'action exercée par la chaleur sur les minéraux et les roches. (*Erdm. Journ. prakt. Chem.*, t. IC, n° 21, p. 262-268). L'auteur pulvérisait les corps qu'il voulait étudier, les disposait dans un creuset de porcelaine qu'il recouvrait d'un têt à rôtir, et les soumettait à la chaleur d'un four à porcelaine, dont il évaluait, par la méthode des

mélanges, la température à 2500° ou 3000°. Après refroidissement, il examinait les produits obtenus.

M. Elsner a expérimenté sur une quinzaine de minéraux, et il en arrive à conclure, ce qui résultait d'ailleurs des remarques de Berthier, qu'une certaine teneur en alcalis et en oxyde de fer rend les silicates facilement fusibles, tandis qu'ils deviennent réfractaires lorsqu'ils renferment une grande proportion d'alumine ; il a observé en outre qu'après fusion la densité des roches et des minéraux silicatés éprouvait une diminution. Cette dernière observation, d'ailleurs, avait déjà été faite par divers auteurs. On voit que les travaux de M. L. Elsner ont peu ajouté à la connaissance qu'on possédait des phénomènes relatifs à la fusion.

Nous arrivons enfin aux recherches de M. Szabó sur la fusibilité de divers minéraux, mais surtout des feldspaths, dans son grand Mémoire intitulé *Ueber eine neue Methode die Fedspathe auch in Gesteinen zu bestimmen*.

La méthode du savant professeur de Buda-Pesth comporte une rigueur bien supérieure à celle des essais de ses prédécesseurs. Elle consiste à placer sur la boucle d'un fil de platine fin un fragment de minéral un peu plat, ne dépassant pas $0^m,001$ suivant deux dimensions et n'atteignant même pas ce chiffre pour la troisième. Le fragment, qui, fondu, aura environ la grosseur d'une tête de pavot, est alors introduit dans la flamme non éclairante d'un brûleur de Bunsen et enfin examiné à la loupe. On commence, dans une expérience préparatoire, par approcher seulement le minéral de la flamme sans toutefois lui laisser atteindre le rouge, et, dans le cas où il n'éprouve aucun changement, on le place à la base de la flamme jusqu'à ce qu'il devienne rouge. Les corps qui sortent intacts de cet essai subissent la seconde épreuve à $0^m,005$ au-dessus de la base de la flamme, et, s'ils ne manifestent encore aucun changement, on les porte dans l'espace de fusion. Le

minéral qui a résisté à ces trois essais est dit infusible et sa fusibilité est par conséquent égale à zéro.

L'espace de fusion (*Schmelzraum*) est la portion de la flamme qui s'étend au-dessus du tiers inférieur de la hauteur de la flamme et occupe une hauteur de quelques millimètres. Bunsen en évaluait la température à 2300° C.

En opérant comme il vient d'être dit, on pourra dresser une échelle de fusibilité comprenant huit termes de comparaison, dont chacun est marqué par un chiffre variant de 0 à 7.

0. Infusibles dans tous les essais. *Quartz*, *spinelle* (Ceylan), *cassitérite* (Cornouailles), *haussmannite* (Ilmenau,) *pyrolusite* (Nassau), *manganite* (Ilefeld), beaucoup d'*anorthites*.

1 (I = 0, II = 1). — Dans l'essai I (0^m,005 de hauteur, durée une minute), pas de changement. Dans l'espace de fusion, arrondissement des angles et des arêtes, mais pas de trace de fusion sur les faces : *bronzite, hématite,* beaucoup d'*anorthites, augite* (Monte Rossi, Etna).

2 (I = 1, II = 2). — Dans l'essai I, on constate la fusion des angles et des arêtes, mais rien sur les faces, ou bien encore le minéral reste intact. Dans l'espace de fusion, les faces fondent, mais la forme générale du fragment ne change pas. Beaucoup de *diallages, bytownite*.

3 (I = 1-2; II = 3). — Essai I : fusion sur les angles, les arêtes et les faces. Dans l'espace de fusion, changement de forme, mais pas de formation de perle. *Adulaire* (Saint-Gothard), *labrador, magnétite*.

4 (I = 2-3, II = 4). — L'essai I produit déjà un changement de forme, mais en outre il y a fusion en perle dans l'espace de fusion. Beaucoup d'*hypersthènes, amphibole, augite*.

5 (I = 4). — Dans l'essai I, fusion en une perle ;

l'essai II est donc supprimé. *Pétalite,* beaucoup d'*albites, grenat* (des trachytes de Visegrad).

6. Les minéraux se réduisent en perle à la base de la flamme et même avant d'atteindre le rouge, ou bien encore, dans l'essai I, ils fondent en une perle au bout d'une demi-minute. *Borax, cryolite.*

7. Ces corps se fondent en une perle sans même qu'il soit besoin de les placer dans la flamme et rien qu'en les approchant de la base de celle-ci, avant d'atteindre le rouge. *Antimonite, ozokérite, soufre.*

La comparaison des minéraux figurant en même temps dans deux ou trois des échelles de Szabó, Kobell et Plattner, et un certain nombre d'essais comparatifs directs, permettent d'établir entre ces échelles la concordance suivante :

Szabó.	Kobell.	Plattner.
7	1	
6	2	
5	3	
4	4	I-II
3	5	II
2	6	II-III
1		
0	infusibles.	III

L'échelle de Szabó, malgré sa précision apparente, est donc à peu près identique à celle de Kobell ; toutes deux présentent un caractère d'incertitude très considérable. Seulement, tandis que Kobell est conduit à cette incertitude par l'imperfection de sa méthode, Szabó arrive à la même conséquence par suite de l'impossibilité qu'il constate d'opérer sur des matières pures. Il est bon de laisser l'auteur lui-même énoncer la conclusion de ses recherches (*loc. cit.,* p. 21) :

« On remarquera que souvent une seule et même

espèce, d'après les circonstances spéciales dans lesquelles elle se trouve, possède des fusibilités très différentes. Les minéraux de composition simple, les combinaisons binaires où l'isomorphisme ne joue pas le rôle d'agent perturbateur montrent toujours la même fusibilité; mais les minéraux de composition complexe, et principalement ceux où se fait sentir l'isomorphisme, offrent des fusibilités variables. Le quartz, l'anorthite pure sont toujours infusibles; la barytine, le spath fluor et d'autres corps composés analogues ont une fusibilité constante. Au contraire, l'amphibole, l'augite, la biotite et les feldspaths sont tellement variables, que, parmi eux, certains échantillons sont infusibles tandis que d'autres ont les fusibilités 1, 2, 3, 4 et même 5. L'amphibole riche en magnésie de l'Etna ne fond pas, alors que les variétés plus pauvres en magnésie fondent d'autant plus aisément que leur proportion de magnésie diminue. Pour les feldspaths, la fusibilité augmente en raison directe de la proportion de soude qu'ils contiennent. »

Il m'a semblé qu'il y aurait avantage à prendre comme termes de comparaison, dans une échelle de fusibilité, non plus des minéraux, mais des métaux. La facilité avec laquelle on obtient les métaux à l'état de pureté me faisait espérer de trouver en eux des types parfaitement fixes, tandis que, d'autre part, leur emploi industriel donnait lieu de croire qu'un jour on pourrait arriver à déterminer la température exacte de leur fusion en fonction de l'échelle thermométrique.

Pour mes expériences de fusion, je me suis servi de creusets en terre de pipe du genre de ceux en usage dans les analyses quantitatives au chalumeau. Ils ont une forme conique; leur ouverture a 15^{mm} de diamètre et leur profondeur est aussi de 15^{mm}. Dans un de ces creusets et à moitié environ de sa hauteur, je plaçais une ron-

delle en charbon de cornue percée de trois trous, en ayant soin de déposer par-dessous quelques fragments de charbon de bois, afin d'avoir une atmosphère bien réductrice. Le métal, en feuille et découpé en triangle un peu allongé, de $0^m,003$ de hauteur avec une base de $0^m,002$, était introduit dans un trou de la rondelle en charbon de cornue, tandis que les autres trous étaient occupés soit par un métal différent, soit par un minéral en esquille très fine. On déposait sur la rondelle quelques fragments de charbon de bois et on plaçait le tout, supporté par un triangle fait d'un gros fil de platine, dans l'intérieur d'un four Forquignon-Leclerc, chauffé avec un mélange de gaz d'éclairage et d'air atmosphérique insufflé par une trompe. Au moyen d'une grosse loupe et en se protégeant les yeux par des lunettes en verre enfumé, le four étant ouvert, il était possible de suivre l'expérience et d'examiner les résultats sans interrompre l'opération. L'atmosphère était si peu oxydante, que les fragments de charbon de bois placés à la surface de la rondelle étaient très peu consumés. S'il fallait recouvrir le four afin d'obtenir une température très élevée, il suffisait de soulever de temps en temps le couvercle pour observer l'essai, et, dans tous les cas, les matières liquéfiées passant immédiatement à travers le trou et tombant au fond du creuset, on était averti de l'ordre de fusibilité à l'inspection des trous, les uns vides, les autres encore remplis de l'échantillon essayé. Après refroidissement, les résultats étaient contrôlés par un examen soigneux avec une forte loupe et même au microscope. Dans ces expériences, par suite de la régularité de la flamme et de la petitesse du creuset, la température était suffisamment fixe pour que deux fragments de même nature placés dans deux trous différents soient toujours entrés en fusion simultanément.

La densité des minéraux avant et après fusion a été étudiée pour la première fois par M. Ch. Sainte-Claire

Deville en 1845 (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XX, p. 1453), qui a constaté la diminution de densité qui se produit après le passage de l'état cristallin à l'état vitreux. De Saussure, Magnus et plus tard M. Delesse (*Bull. Soc. géol. de France*, 2e série, t. IV, p. 1380; 1847) ont publié des travaux sur les variations de la densité avant et après fusion; mais les expériences de ces savants ont porté sur des roches et non sur des minéraux. Plusieurs minéralogistes se sont livrés depuis aux mêmes études et ont obtenu des résultats analogues. Toutefois, les nombres fournis pour la densité des verres semblent un peu faibles, ce qui est probablement dû aux bulles nombreuses et fines indiquées par le microscope et dont on n'a pas suffisamment tenu compte. Dans la pensée d'obtenir des résultats plus approchés, j'ai repris ces expériences. Pour cela, le minéral étudié était complètement fondu au four Forquignon-Leclerc, sur une feuille de platine formant nacelle; on prenait ensuite la densité au moyen de la liqueur de biiodures sur un échantillon cristallisé et sur un fragment fondu. Ce dernier était pulvérisé d'une façon très complète, de sorte que les plus gros fragments observés ne dépassaient certainement pas $\frac{1}{5}$ de millimètre, et leur mouvement au sein de la liqueur était suivi avec une forte loupe. Lorsque le poids spécifique dépassait la densité maximum de la liqueur, on employait la méthode du flotteur en cire, avec des fragments du poids de $0^{gr},01$ à $0^{gr},02$. Le cas ne s'est d'ailleurs présenté que pour le grenat, l'actinote et le labrador noir, qui donnent lieu à des verres remarquablement compactes.

Les métaux et minéraux examinés ont offert les particularités suivantes. Nous les rangeons dans l'ordre de leur fusibilité décroissante, et pour la plupart on trouvera la densité d à l'état cristallisé, la densité d'après fusion

et le rapport $\frac{d'}{d}$ qui exprime la contraction subie par le minéral au moment de sa cristallisation.

Étain. — Ce métal fond à une température évaluée à 235° d'après l'*Annuaire du Bureau des Longitudes.*

Plomb. — Fond à 335° (*Annuaire du Bureau des Longitudes*).

Natrolite. — Fond après le plomb; sa fusibilité est le type 2 de Kobell.

Cryolite (Groënland). — Fusibilité un peu plus faible que celle de la natrolite.

Aluminium. — Fond à 600° environ, mais ne se réduit jamais en globules, par suite de la formation d'une mince couche d'alumine.

Argent pur. — Kobell lui donne la fusibilité 2,5.

Argent des monnaies. — Le métal provient d'une pièce de $0^{fr},50$; il est donc à $\frac{835}{1000}$. Il fond en une perle qui offre des jeux de couleur dus à des phénomènes de liquation.

Or (*des monnaies*). — Métal provenant d'une pièce de 5^{fr}, et par conséquent au titre de $\frac{900}{1000}$. Se réduit en perle présentant des irisations causées par l'oxydation du cuivre à la surface de la perle.

L'or et l'argent des monnaies possèdent tous deux une grande conductibilité et, dès qu'ils ont commencé à fondre en un point, la fusion envahit immédiatement toute la masse.

Or pur. — Contrairement à ce qui se passe pour les deux alliages précédents, l'or pur, à $\frac{1000}{1000}$, même en lame très mince, est relativement long à former une perle après arrondissement des bords.

Cuivre. — Ce cuivre était un dépôt galvanoplastique; il avait été amené à l'état de perle au chalumeau, sur un charbon, et aplati ensuite au marteau, sur une petite enclume. Ce métal, contrairement à ce qui est indiqué dans

plusieurs Ouvrages, et notamment dans l'*Annuaire du Bureau des Longitudes*, exige pour se fondre une température supérieure à celle de l'or. Du reste, chez les divers auteurs, les températures de fusion du cuivre et de l'or diffèrent quelquefois de 200° et d'autres fois de 10° seulement, ce qui est bien difficile à apprécier. Nos propres expériences ont été répétées et ont toujours donné les mêmes résultats.

Labrador (*Ytterby*). — Cet échantillon a été analysé par la méthode de Szabó; il est parfaitement blanc et, au microscope, montre un très petit nombre d'inclusions noirâtres. Il fond peu après le cuivre, en un verre blanc opalin et bulleux :

$$d = 2,6061, \quad d' = 2,3621, \quad \frac{d'}{d} = 0,908.$$

Grenat almandin (*Arendal*). — Fond en un verre noirâtre, de texture compacte. F = 3 (K) :

$$d = 3,7840, \quad d' = 3,0515, \quad \frac{d'}{d} = 0,806.$$

Albite (*Pfitsch, Tyrol*). — Verre bulleux :

$$d = 2,5253, \quad d' = 2,2734, \quad \frac{d'}{d} = 0,901.$$

Oligoclase (*Marmagne, Saône-et-Loire*). — Verre bulleux :

$$d = 2,6141, \quad d' = 2,1765, \quad \frac{d'}{d} = 0,833.$$

Actinote (*Saint-Gothard*).—Verre compacte. F=4 (K):

$$d = 3,0719, \quad d' = 2,2405, \quad \frac{d'}{d} = 0,729.$$

Orthose (*Groënland*). — Cet échantillon a été examiné

par M. Des Cloizeaux, qui l'a déclaré homogène ; sa teinte est un peu jaunâtre, mais son verre est incolore :

$$d = 2,5883, \quad d' = 2,3073, \quad \frac{d'}{d} = 0,891.$$

Microcline. — De couleur rose chair; présente une tendance remarquable à éclater sous l'action de la chaleur, en se feuilletant suivant son plan de clivage facile ; verre incolore :

$$d = 2,5393, \quad d' = 2,3069, \quad \frac{d'}{d} = 0,908.$$

Labrador (*Labrador*). — Ce minéral est de couleur foncée et présente les reflets chatoyants caractéristiques ; à la loupe, il est assez impur et son verre, très peu bulleux, est mélangé de parties blanches et de parties noires.

$$d = 2,7333, \quad d' = 2,5673, \quad \frac{d'}{d} = 0,939.$$

Adulaire (*Saint-Gothard*). — Fond en un verre très bulleux. F = 5 (K) :

$$d = 2,5522, \quad d' = 2,3551, \quad \frac{d'}{d} = 0,923.$$

Acier. — Nous avons employé un fil d'acier aplati sur l'enclume. Nous avions espéré constater une différence dans la fusibilité de divers aciers de compositions différentes et connues, dont nous sommes redevables à l'obligeance de M. Deshayes, ingénieur à Terre-Noire. Malheureusement, en dépit de toutes les précautions, il se fait une oxydation qui empêche de s'assurer du moment précis où commence la fusion ; il nous a donc été impossible de voir l'influence de la composition chimique sur la fusibilité.

Nickel.

Cobalt. — En feuilles extrêmement minces qui, lorsqu'on élevait suffisamment la température, fondaient en une perle.

Bronzite (*Styrie*). — Ce minéral n'avait éprouvé aucune modification alors qu'un fragment de cobalt, soumis aux mêmes influences, avait fondu en une perle. F = 6 (K).

Nous donnons ici un Tableau de la fusibilité de quelques minéraux les plus communs dans les roches. Les notations sont celles de Kobell, jusqu'à présent les plus usitées dans les Traités de Minéralogie. La notation 7 marque l'infusibilité.

Tableau de la fusibilité des divers minéraux.

1. Jamesonite.
2. Natrolite.
2. Pyrite de fer et pyrrhotite.
2. Tourmaline.
2. Cryolite.
2-2,3. Mica (à base de lithine).
25. Wolfram.
2,7-3. Spath fluor.
3. *Grenat.*
3. Néphéline.
3. Humboldtilite.
3. Labrador.
3. Sphène.
3-3,5. Hornblende.
3,5. Oligoclase.
3,5-4. Augite.
3-4,5. Trémolite.
4. *Actinote.*
4. Albite.
4. Péricline.
4,5. Wollastonite.
4,5. Haüyne.
4,5-5. Apatite.
5. *Adulaire.*
5,5. Hypersthène.
5,6-5. Hématite et limonite.
5,7. Phlogopite.
5,8-6. Magnétite.
6. *Bronzite.*
6. Serpentine.
6. Talc.
6,5. Rutile.
6,5. Corindon.
6,5. Chromite.
7. *Quartz.*
7. Leucite.
7. Péridot.
7. Zircon.
7. Willémite.
7. Enstatite.
7. Spinelle.
7. Pléonaste.
7. Staurotide.
7. Béryl.
7. Anorthite pure.

Le Tableau suivant résume nos observations sur la densité des minéraux avant et après fusion; nous y avons joint quelques déterminations dues à M. Ch. Sainte-Claire

Deville (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XL, p. 769; 1855).

Observations de M. J. Thoulet.

Minéraux.	d crist.	d' fondu.	$\frac{d'}{d}$.	t.
Labrador (Ytterby).....	2,6061	2,3621	0,908	12
Grenat (Arendal).....	3,7840	3,0515	0,806	15
Albite (Pfitsch).....	2,5253	2,2754	0,901	12
Oligoclase.....	2,6141	2,1765	0,833	11
Actinote.....	3,0719	2,2405	0,729	12
Orthose (Groënland)....	2,5883	2,3073	0,891	12
Microcline.....	2,5393	2,3069	0,908	11
Labrador (Labrador)...	2,7333	2,5673	0,939	12
Adulaire (Saint-Gothard)	2,5522	2,3551	0,928	11

Observations de M. Ch. Sainte-Claire Deville.

Minéraux.	d crist.	d fondu.	$\frac{d'}{d}$.	t.
Labrador (Labrador)...	2,6894	2,5255	0,939	»
Orthose (Saint-Gothard).	2,5610	2,3512	0,918	»
Amphibole (Oran).....	3,2159	2,8256	0,879	»
Pyroxène (Guadeloupe).	3,2667	2,8035	0,858	»
Péridot (Fogo).....	3,3813	2,8571	0,845	»
Quartz.....	2,6560	2,2200	0,836	»

Les conclusions du présent travail sont les suivantes :

1° La fusibilité des métaux porterait la notation suivante dans le système de Kobell : argent = 2,5 ; or = 2,8 ; cuivre = 3 ; acier = 5,2 ; nickel = 5,5 ; cobalt = 5,8.

2° La plupart des silicates les plus fréquents dans les roches fondent à des intervalles assez peu éloignés les uns des autres ; la température varie entre celles de la fusion du cuivre et de l'acier.

3° Le rapport entre les densités des silicates examinés sous forme de verres et de cristaux est à peu près constant

et égal à 0,9; la dilatation après fusion est donc d'un dixième environ du volume primitif.

4° La concordance entre les cotes de fusibilité données par divers auteurs est en apparence assez grande, mais, si pour un certain nombre de minéraux de composition simple elle est réelle, pour beaucoup d'autres elle n'est certainement qu'apparente et provient de l'imperfection des moyens destinés à constater le degré relatif exact de fusibilité et de l'emploi de fragments trop gros pour avoir une composition uniforme. Le mélange de minéraux divers produit des liquations qui viennent apporter un trouble notable et non encore évalué dans le phénomène de la fusion.

2. *Attraction par un aimant des minéraux microscopiques.* — On peut vérifier les propriétés magnétiques sur des minéraux en fragments très petits et sous le microscope. Pour cela, on dépose la poudre minérale bien éparpillée sur une de ces lamelles de verre dont on se sert pour recouvrir les préparations. Dans certains cas, on emploie une mince pellicule obtenue en faisant éclater brusquement une boule de verre fondue au bout d'un tube. On place le tout sous le microscope et l'on approche par-dessous un barreau aimanté, qui se trouve ainsi presque en contact. On voit alors s'agiter les parcelles attirables, tandis que les autres restent immobiles. On se sert encore d'une forte aiguille à coudre aimantée, dont on approche directement la pointe des poussières déposées sur un verre objectif.

Ce procédé rend d'utiles services pour faire reconnaître la présence du fer oxydulé dans un certain nombre de roches ou de minéraux qui, en échantillons un peu gros, sont regardés comme présentant des propriétés magnétiques. Ces minéraux, examinés au microscope, montrent toujours des portions opaques et, si l'on en approche un aimant, les parcelles ou entièrement opaques ou présentant une forte proportion de matière opaque sont seules attirées. Il sem-

ble donc probable que le développement des propriétés magnétiques sous l'action d'un barreau aimanté ordinaire appartienne au fer oxydulé mélangé. J'ai appliqué cette méthode au fer chromé de diverses provenances, et dont je possédais des coupes microscopiques. Chaque fois qu'un grossissement suffisant montrait des parties opaques, il ne manquait pas de se produire une attraction sur le minéral réduit en poussière très fine; les grains translucides restaient inertes. Quand les grains sont un peu gros, sans même cesser d'être microscopiques, la proportion relative de matière attirable est souvent trop faible pour permettre au grain tout entier de remuer sous l'influence de l'aimant; il en résulte la nécessité d'opérer sur des poussières fines.

V.

MICROSCOPE A DISTANCE.

Jusqu'à présent, dans l'application du microscope à la Minéralogie, on s'est borné à observer les roches ou les minéraux réduits en lames minces sans se livrer sur ceux-ci à des expériences physiques ou chimiques pendant qu'ils étaient en observation. Dans certains cas, par exemple pour constater si une inclusion à bulle est solide ou liquide, on la chauffe en approchant doucement un bouchon de verre chaud attaché au bout d'un fil de fer; mais cette expérience doit être faite très rapidement, dans la crainte de fondre le baume collant les lentilles de l'objectif. On ne peut exécuter d'attaque aux acides sans risquer de détériorer le métal de l'instrument. Le microscope renversé n'est pas d'un usage commode; d'ailleurs, il ne s'applique qu'à des observations par transparence et vues en dessous et ne peut servir lorsqu'il s'agit de corps opaques. Pour cette raison, j'ai imaginé de modifier le microscope ordinaire employé en Minéralogie pour le rendre capable d'observer à distance.

L'appareil est composé de pièces isolées, afin de rendre son installation commode dans toutes les circonstances. Ces pièces sont les suivantes :

1° Une plaque porte-objet, percée d'une ouverture circulaire, au-dessous de laquelle peut s'adapter un nicol polariseur et qui est éclairée par un réflecteur. Le système, porté par trois colonnes, est élevé de $0^m,13$ à $0^m,14$;

2° Un prisme à réflexion totale, susceptible d'être orienté à volonté au moyen de son support;

3° Un second prisme à réflexion totale vissé sur un objectif n° 0 (Nachet) renversé. Ce système s'introduit sous un microscope quelconque dans la position qu'occupe habituellement le nicol polariseur pour les observations en lumière polarisée.

Pour attaquer un minéral ou une plaque par les acides et exécuter diverses autres expériences, on emploie une cloche en verre, haute de $0^m,04$ environ, ouverte à sa partie supérieure, qui est rétrécie et percée de trois trous munis de bouchons en caoutchouc ; deux d'entre eux donnent passage à des tubes abducteurs, le troisième porte un thermomètre. La cloche est recouverte d'abord d'une plaque de verre dont les bords sont rodés et qui est percée d'un petit trou en face duquel on amène tel point particulier de la préparation microscopique à étudier, puis d'une seconde plaque de verre formant couvercle. La base inférieure de la cloche repose sur une plaque de verre rodée. On a ainsi une enceinte fermée de toutes parts et dont la lamelle minérale constitue une portion de paroi. Dans d'autres cas, on dépose la plaque tout entière sur un petit support en platine dans l'intérieur de la cloche, celle-ci étant recouverte par un simple plan de verre non percé. Tout ce laboratoire, parfaitement transparent et isolé de l'air extérieur, se place sur le support précédemment décrit ; on y fait parvenir des vapeurs acides en versant quelques gouttes d'acide dans une petite capsule

mise dans son intérieur ; pour dessécher, on envoie un courant d'air sec par les tubes latéraux; enfin, pour chauffer, on dépose le tout sur un réservoir métallique contenant de l'eau chaude et muni, sur les deux parois inférieure et supérieure, de deux lames de verre pour laisser passage à la lumière. Un appareil du même genre, badigeonné de baume de Canada, sert pour les attaques à l'acide fluorhydrique gazeux.

L'image de la préparation, réfléchie dans le premier prisme, est renvoyée au second prisme ; les rayons traversant l'objectif inférieur vont se réunir en un foyer situé au-dessous de l'objectif supérieur, et c'est précisément cette image qu'on examine au microscope, qui d'ailleurs n'a lui-même subi aucune modification. On peut donc opérer à volonté en lumière naturelle ou en lumière polarisée. On a avantage à employer les objectifs n°s 1 et 2 (Nachet). Quand la préparation est éloignée, le grossissement étant fort, il y a, il est vrai, une perte assez notable de lumière, mais on obvie à cet inconvénient en éclairant plus vivement au moyen de lentilles ou de réflecteurs convenablement disposés, ce qui ne présente aucune difficulté, puisqu'on dispose de toute la place nécessaire. On peut mettre au point et examiner telle portion qu'on voudra de la préparation sans remuer cette préparation, mais simplement au moyen des deux vis rectangulaires dont est munie la platine tournante de tous les microscopes de Minéralogie.

APPLICATION.

Un fer chromé de Négrepont nous servira d'exemple pour montrer l'application des méthodes décrites précédemment.

Examen macroscopique. — A l'œil nu ou à la loupe, ce minerai offre l'aspect d'un mélange d'une substance noire à éclat gras, aisément reconnaissable pour du fer

chromé, d'une matière pierreuse rougeâtre, de teinte ferrugineuse, paraissant être le résultat de l'altération d'une autre matière plus blanche et de nature également pierreuse, et enfin d'une sorte de pâte noire et sans éclat. Sa densité à 11° est de 3,644, valeur inférieure à celle du fer chromé le plus pur, celui de Baltimore, par exemple, dont la densité, prise sur un cristal très net, pesant $0^{gr},0105$, a été trouvée égale à 4,586. Il raye le verre.

Examen microscopique. — Réduite en lame mince et examinée au microscope, la roche se divise en deux parties distinctes, la gangue et le minerai.

La gangue est constituée par des grains cristallins de calcite à belles couleurs de polarisation, montrant par places les clivages caractéristiques et noyés dans un magma cristallin qui est aussi du carbonate de chaux. En lumière naturelle, le fond blanc de la gangue est semé à de rares intervalles par de fines granulations de limonite.

Le minerai est translucide, d'une teinte brun rouge assez foncée et quelque peu variable dans les diverses parties du même échantillon; sa surface est fortement chagrinée. Les plages sont séparées par des fentes irrégulières remplies de calcite, et chaque fragment est coupé par des fissures sans solution de continuité, injectées d'une matière beaucoup plus foncée qui, vers la périphérie, se rattache à une sorte de bordure opaque. Cette bordure présente une largeur plus ou moins considérable et ne laisse, sur certains fragments, qu'un faible espace à peine translucide vers le centre; souvent même, elle s'empare du fragment entier. Les fragments ont une forme grossièrement losangique, rappelant des sections d'octaèdres.

En lumière réfléchie, le fer chromé de Négrepont montre une teinte bleu violet et une surface estompée qu'on pourrait essayer de définir en la comparant à un enduit de plombagine.

Une plaque mince soumise à l'action de l'acide chlorhydrique a manifesté une vive effervescence, due à la décomposition de la calcite, et s'est divisée. Une goutte de l'acide, évaporée sous une cloche contenant du chlorure de calcium et observée au microscope, a fourni des cristaux jaune verdâtre, fortement réfringents et très déliquescents de chlorure de fer. Après une digestion très prolongée dans l'acide, la partie sombre bordant les grains s'éclaircit et les fragments laissent voir leurs fentes les plus fines dépouillées de matière ferrugineuse. Quelques parcelles d'un silicate polarisant vivement, noyées dans de la silice gélatineuse, adhèrent par places aux fragments de fer chromé.

Le minerai a été pulvérisé et passé au tamis de soie (mailles de $0^{mm},2$), et l'on a essayé un triage à l'électro-aimant au moyen de 3 éléments Bunsen, selon la méthode de M. Fouqué : tout a été attiré, sauf un résidu blanc. Un barreau aimanté a opéré le même triage, quoique avec beaucoup plus de lenteur. Le résidu se composait de grains de calcite, parfois un peu ocreux, et de péridot ; attaqué par l'acide acétique faible, lavé et examiné au microscope, on constatait la disparition de la calcite ; le nouveau résidu, composé de péridot seul, attaqué par l'acide chlorhydrique, se décomposait et laissait de la silice gélatineuse.

Les grains colorés enlevés par l'électro-aimant ont été pulvérisés aussi finement que possible et soumis, sous le microscope, au barreau aimanté agissant à travers une pellicule de verre soufflé. La plupart de ces grains étaient ou bien entièrement opaques ou bien opaques dans quelques-unes de leurs parties ; un petit nombre étaient translucides ; ceux de la première catégorie étaient tous plus ou moins attirés par l'aimant : les autres sont demeurés absolument inactifs.

Préparation de la prise d'essai. — Le minerai a été

pulvérisé et passé au tamis de soie ; il a été alors traité par l'acide acétique étendu qui a produit une vive effervescence, soumis à l'appareil de triage par l'eau, afin de faire disparaître les boues résultant de l'attaque du calcaire, et enfin à l'appareil de triage par la liqueur d'iodures, pour enlever le péridot. Comme l'examen microscopique montrait encore quelques parcelles de silicate adhérentes au fer chromé, on a d'abord lavé pendant quelques instants avec de l'acide chlorhydrique, et la poudre, bouillie dans l'eau et desséchée, a été frottée entre deux feuilles de papier, ce qui a éliminé la fine poussière de silice gélatineuse. Après ces diverses préparations, le minéral, examiné au microscope, ne présentait plus la moindre trace de matière blanche et offrait l'aspect de grains colorés, les uns opaques, d'autres translucides, d'autres mélangés de parties opaques et de parties plus ou moins translucides. Un lavage à l'alcool a définitivement terminé la préparation.

Analyse. — 1^{gr} de minerai a été placé dans une nacelle en platine, déposée elle-même dans un tube en platine, et l'on a chauffé dans un courant lent d'hydrogène sec. Après deux heures, la perte de poids, devenue invariable, a été de $0^{gr},033$; elle correspond à l'*oxygène*.

$0^{gr},5$ de minerai porphyrisé a été fondu dans un creuset de platine avec du bisulfate de potasse à une chaleur ménagée, puis au chalumeau Schlœsing ; après une heure d'attaque on a diminué l'action de la chaleur, et, à la température du rouge, on a ajouté par petites portions et pendant une heure un mélange à parties égales de carbonate de soude et d'azotate de potasse. La matière, refroidie, a été traitée par l'eau bouillante qui a dissous le chrome à l'état de chromate alcalin, ainsi que de la silice, et le résidu a été mis en digestion à une douce chaleur avec de l'acide chlorhydrique. Ce qui a été inattaqué a été soumis à une nouvelle attaque au bisulfate.

1° La portion soluble dans l'eau a été évaporée à siccité avec un excès d'azotate d'ammoniaque ; on a repris par l'eau, et la *silice* non dissoute a été calcinée et pesée. Après filtration, on a ajouté un excès d'acide sulfureux pour réduire l'acide chromique en sesquioxyde de chrome, chauffé à l'ébullition, ajouté un léger excès d'ammoniaque, fait bouillir quelques minutes et lavé l'hydrate d'oxyde de chrome par décantations répétées jusqu'à ce qu'il n'y ait plus eu de réaction d'acide sulfurique. Le précipité, desséché, a été chauffé au rouge, et, comme il contient toujours un peu de chromate alcalin, on l'a fait encore bouillir avec un peu d'eau ; on a ajouté quelques gouttes d'acide sulfureux, puis de l'ammoniaque, puis on a filtré de nouveau. Une calcination et une pesée ont donné le poids de l'*oxyde de chrome* pur (méthode de T.-S. Hunt et de F.-A. Genth, dans Fresenius, *Anal. quant.*, p. 773).

2° La solution chlorhydrique contient le fer, l'alumine, la chaux et la magnésie. Traitée par l'ammoniaque, elle a fourni un précipité de *fer* et d'*alumine*, et ces deux corps, après calcination, ont été séparés par un courant d'hydrogène sec suivi d'un courant d'acide chlorhydrique gazeux, d'après la méthode de M. Deville. La liqueur, filtrée, a donné la *chaux* par l'oxalate d'ammoniaque, puis la *magnésie* par le phosphate de soude.

Deux analyses exécutées simultanément ont donné les valeurs suivantes :

			Moyenne.
$\dddot{Cr}$.....	56,18	56,40	56,29
$\dddot{Al}$.....	7,35	7,27	7,31
$\dddot{Fe}$.....	25,15	24,89	25,02
$\dot{Ca}$.....	0,10	0,36	0,23
$\dot{Mg}$.....	11,62	11,94	11,78
$\ddot{Si}$.....	0,37	0,47	0,42
	100,77	101,33	101,05

Nous baserons nos calculs sur la moyenne, que nous regarderons comme représentant l'analyse définitive.

Supprimons d'abord la chaux et la silice, qui, vu leur petite quantité, proviennent certainement d'un reste de calcite et de péridot non éliminé ; il viendra, en réduisant à 100 :

$\dddot{Cr}$	56,07
$\dddot{Al}$	7,28
$\dddot{Fe}$	24,92
$\dot{Mg}$	11,73
	100,00

100 de minerai traités par l'hydrogène ont perdu 3,3 d'oxygène, correspondant à 11,96 de $\dot{Fe}\,\dddot{Fe}$ et à 8,66 de fer.

D'autre part, 25,02 de $\dddot{Fe}$ trouvés par l'analyse renferment 17,51 de fer pur ; retranchons 8,66 de 17,51, il reste 8,85 de fer, lesquels correspondent à 11,38 de $\dot{Fe}$.

On pourra donc écrire l'analyse :

$\dddot{Cr}$	56,07	86,46
$\dddot{Al}$	7,28	
$\dot{Fe}$	11,38	
$\dot{Mg}$	11,73	
$\dot{Fe}\,\dddot{Fe}$	11,96	

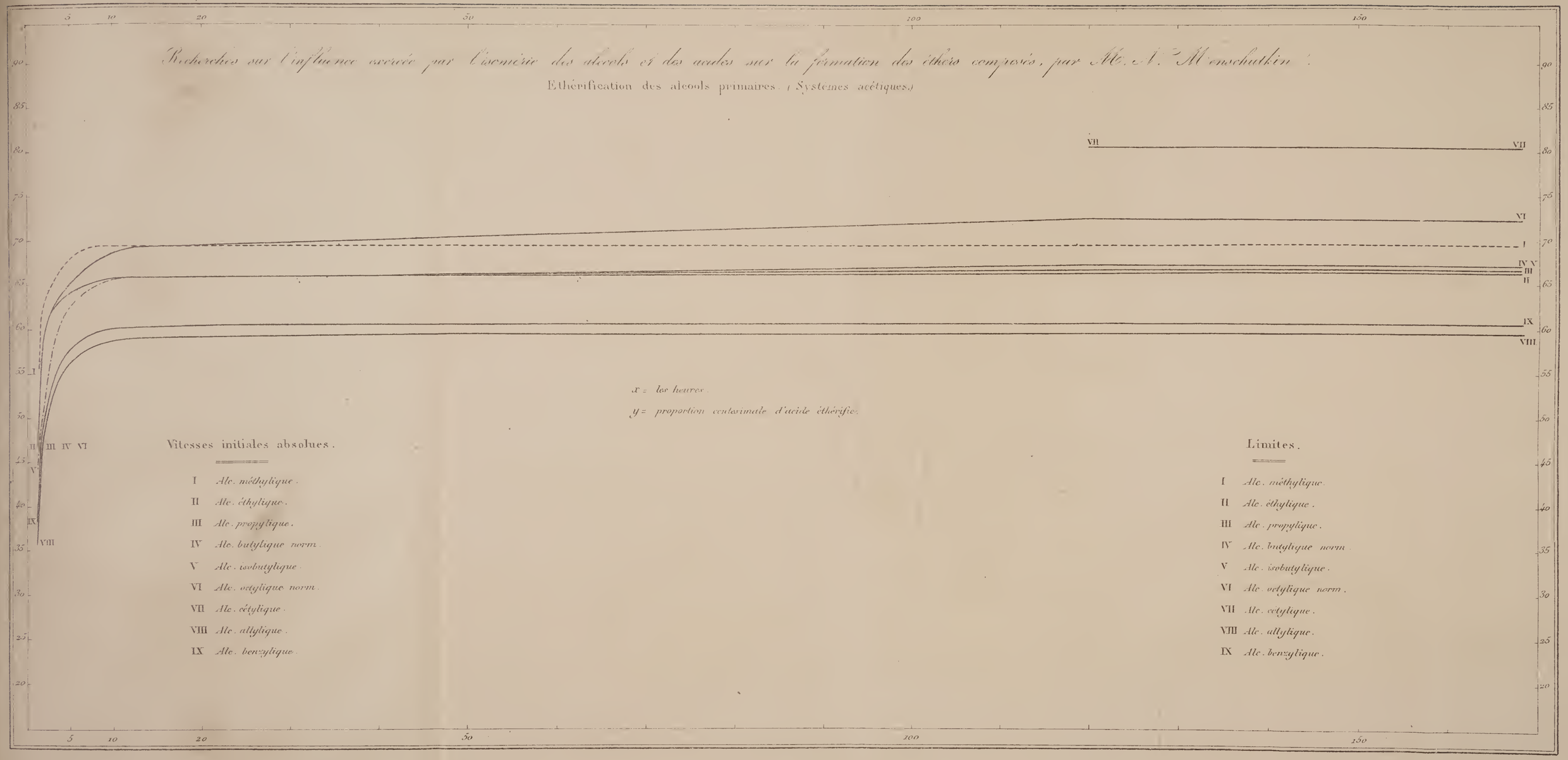
Cet oxyde magnétique pourra être considéré comme de la magnétite mécaniquement mélangée et qui montre sa présence soit par l'opacité qu'elle communique aux grains de minerai dans certaines de leurs parties, soit par les propriétés magnétiques qui, ainsi que nous l'avons déjà remarqué, font totalement défaut dans les grains tout à fait translucides.

Réduisons à 100, et prenons les proportions d'oxygène contenues d'une part dans les sesquioxydes et de l'autre dans les monoxydes.

		O.	
$\dddot{\bar{C}}r$.....	64,85	20,03	23,95
$\dddot{\bar{A}}l$.....	8,42	3,92	
$\dot{F}e$.....	13,16	2,92	8,21
$\dot{M}g$.....	13,57	5,29	
	100,00		

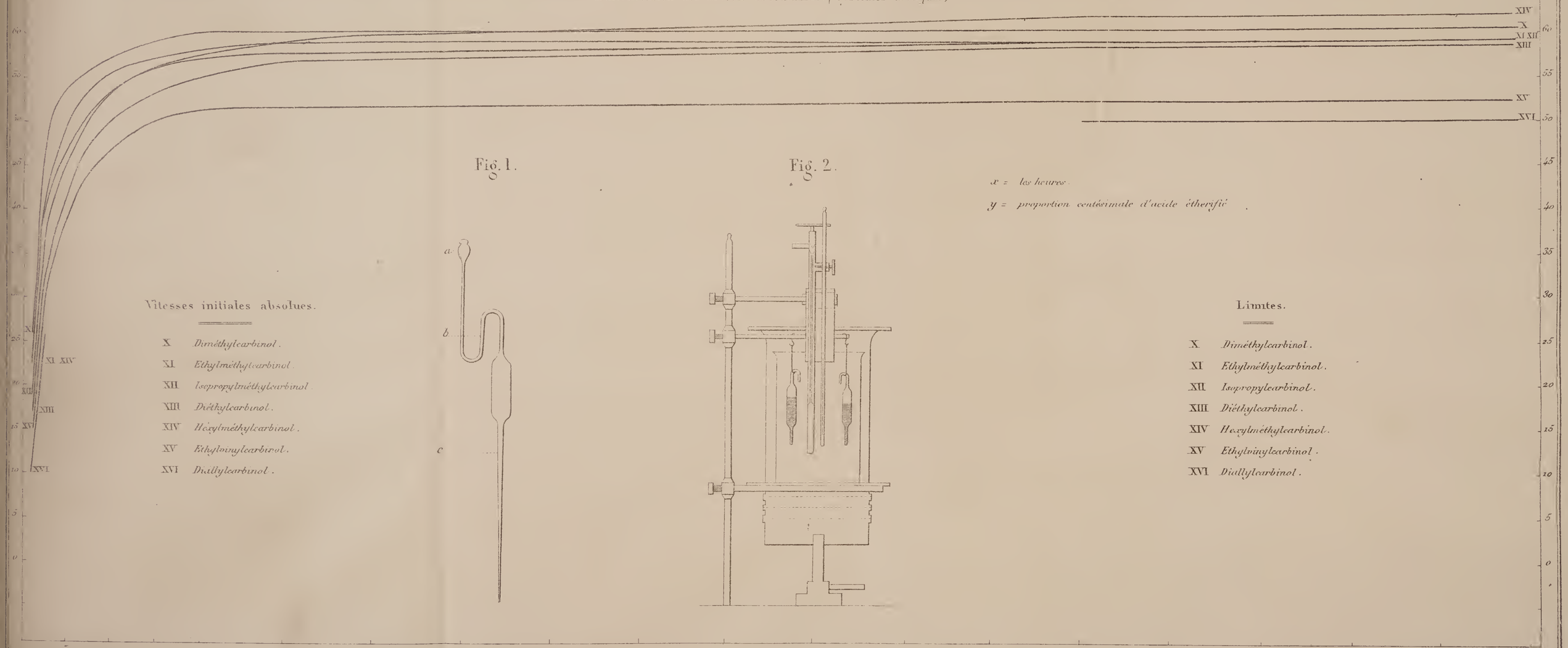
Le rapport $\frac{821}{2395} = \frac{100}{292}$ et est par conséquent bien voisin du rapport $\frac{1}{3}$, qui, dans la famille des spinelles, à laquelle appartient le fer chromé, caractérise les quantités relatives d'oxygène dans les sesquioxydes et les monoxydes.

Ce résultat montre combien l'emploi des méthodes de triage et de purification combinées à l'examen microscopique peut rendre de services à la Minéralogie chimique, en permettant d'arriver à la connaissance de la composition exacte et typique d'un minéral en apparence très impur.


Recherches sur l'influence exercée par l'isomérie des alcools et des acides sur la formation des éthers composés, par Mr. A. Menschutkin.
Éthérification des alcools primaires. (Systèmes acétiques.)
x = les heures.
y = proportion centesimale d'acide éthérifié.
Vitesses initiales absolues.
I Alc. méthylique.
II Alc. éthylique.
III Alc. propylique.
IV Alc. butylique norm.
V Alc. isobutylique.
VI Alc. octylique norm.
VII Alc. cétylique.
VIII Alc. allylique.
IX Alc. benzylique.
Limites.
I Alc. méthylique.
II Alc. éthylique.
III Alc. propylique.
IV Alc. butylique norm.
V Alc. isobutylique.
VI Alc. octylique norm.
VII Alc. cétylique.
VIII Alc. allylique.
IX Alc. benzylique.

Recherches sur l'influence exercée par l'isomérie des alcools et des acides sur la formation des éthers composés, par M. V. Menschutkin.

Ethérification des alcools secondaires. (Systèmes acétiques.)



SUR LES ACIDES TÉTRIQUE ET OXYTÉTRIQUE ET LEURS HOMOLOGUES;

PAR M. EUG. DEMARÇAY.

L'éther acétylacétique, $CH^3-CO-CH^2-CO(OC^2H^5)$, découvert par Geuther, a été étudié par de nombreux savants, parmi lesquels on doit surtout citer M. Wislicenus [1], dont je rappelle brièvement ici les travaux nécessaires à l'intelligence de ce qui doit suivre.

Traité par le sodium, cet éther fournit d'une part de l'hydrogène, de l'autre un composé sodé qui peut se représenter par la formule

$$CH^3-CO-CHNa-CO(OC^2H^5);$$

elle correspond fidèlement à toutes ses réactions. Cette combinaison, soumise à l'action d'un iodure alcoolique, donne naissance à de l'iodure de sodium et à un produit qui diffère de l'éther acétylacétique en ce que 1^at^ d'hydrogène y est remplacé par le radical combiné à l'iode dans l'iodure alcoolique.

Ainsi, avec l'iodure de méthyle, on a

$$\begin{aligned} &CH^3-CO-CHNa-CO(OC^2H^5)+CH^3I \\ &\quad = NaI + CH^3-CO-CH(CH^3)-CO(OC^2H^5); \end{aligned}$$

avec l'iodure d'éthyle, on arriverait de même à un composé analogue

$$CH^3-CO-CH(C^2H^5)-CO(OC^2H^5).$$

---

(1) *Liebig's Annalen*, t. CLXXXVI, p. 161; t. CXC, p. 257; voir aussi Conrad (Max) et Limpach (Leonhard), même Ouvrage, t. CXCII, p. 153.

En représentant par X un radical tel que CH^3, C^2H^5, C^3H^7, ..., nous pourrons écrire la formule

$$CH^3 - CO - CHX - CO(OC^2H^5),$$

pour désigner le corps dont on réalise la formation au moyen de l'éther acétylsodacétique et de l'iodure XI.

Soumis à l'action du brome, ces éthers substitués dégagent de l'acide bromhydrique et engendrent des éthers bromés étudiés par M. Conrad (*Liebig's Annalen*, t. CLXXXVI, p. 232). On doit les représenter par la formule

$$CH^3 - CO - CBrX - CO(OC^2H^5);$$

en employant une quantité double de brome, on obtient un produit bibromé qui correspond très probablement à la formule

$$CH^2Br - CO - CBrX - CO(OC^2H^5).$$

De même que l'éther acétylacétique, ces produits bromés donnent, quand on veut en isoler l'acide, un dégagement d'acide carbonique et une acétone bromée. On peut obtenir cette réaction sous l'influence de l'eau ou bien avec un hydracide. Dans ce dernier cas, la réaction s'exprime par l'équation

$$\begin{aligned} &CH^3 - CO - CBrX - CO(OC^2H^5) + HBr \\ &= C^2H^5Br + CO^2 + CH^3 - CO - CBrXH. \end{aligned}$$

Tels sont les résultats déjà connus fournis par l'étude de ces composés.

En opérant dans des conditions particulières, on peut, ainsi que je vais le montrer, arriver à des combinaisons nouvelles.

Si l'on traite l'éther acétylacétique par le brome, et qu'on laisse l'éther bromé en présence de l'acide bromhydrique formé, on le voit brunir, dégager de l'acide carbonique, et exhaler enfin une odeur douce et des vapeurs qui ir-

ritent les yeux au plus haut degré. Il s'est formé une acétone bromée et du bromure d'éthyle, conformément à la réaction indiquée ci-dessus.

On obtient donc ainsi un mélange de bromure d'éthyle, d'acétone et d'éther bromés qui va s'enrichissant, à mesure que le temps s'écoule, en acétone, et bromure d'éthyle, et en s'appauvrissant d'une manière correspondante en éther. En traitant le mélange au moment où cette décomposition a atteint un certain point, par la potasse alcoolique en petit excès, il se manifeste une vive réaction et divers composés prennent naissance, entre autres ceux qui sont le sujet de cette étude.

Pendant que l'acétone bromée perd de l'hydrogène et s'assimile de l'eau, l'éther non décomposé absorbe cet hydrogène et se saponifie au contact de la potasse. Voici des équations qui peuvent représenter ces réactions :

$$CH^3 - CO - CHXBr + H^2O = C^3O^2HX + HBr + 4H.$$

Le composé C^3O^2HX fixe en même temps une certaine proportion de potasse, car il fonctionne, ainsi que nous le verrons, comme l'anhydride d'un acide.

En même temps, on a, sous l'influence de l'hydrogène naissant,

$$\begin{aligned} &CH^3 - CO - CBrX - CO(OC^2H^5) + H^2 + H^2O \\ &= CH^3 - CH(OH) - C(OH)X - CO(OC^2H^5) + HBr \end{aligned}$$

et aussi

$$\begin{aligned} &CH^3 - CO - CBrX - CO(OC^2H^5) + H^2 \\ &= CH^3 - CO - CHX - CO(OC^2H^5) + HBr. \end{aligned}$$

Les deux éthers formés sont décomposés par la potasse, le premier en alcool et acide, le second en alcool, acide carbonique et acétone d'une part, acide acétique et acide

gras d'autre part, ainsi que l'a démontré M. Wislicenus.

Telles paraissent être les réactions fondamentales; mais en même temps s'en accomplissent d'autres secondaires, sur lesquelles nous reviendrons en temps opportun.

On peut remarquer ici qu'il résulte des équations précédentes que les conditions les plus favorables pour la bonne marche des réactions se trouvent réalisées quand le tiers de l'éther a subi la décomposition. En effet, à chaque molécule d'acétone qui entre en réaction correspondent 4^{at} d'hydrogène qui réduisent 2^{mol} d'éther bromé. Cette remarque n'a, du reste, qu'un intérêt théorique. Ce moment ne peut en effet être saisi, dans la pratique, que par des essais préalables qui renseignent sur la durée de l'attente la plus favorable à un bon rendement.

Lorsqu'au lieu de prendre l'éther monobromé on opère avec de l'éther bibromé, il se passe des réactions qui, pour les premières phases, sont entièrement parallèles. Ainsi l'éther bibromé abandonné au contact de l'acide bromhydrique formé dans sa préparation donne une acétone bibromée, de l'acide carbonique et du bromure d'éthyle :

$$\begin{aligned} &CH^2Br - CO - CBrX - CO(OC^2H^5) + HBr \\ &= C^2H^5Br + CO^2 + CH^2Br - CO - CHBrX. \end{aligned}$$

En faisant agir à un moment convenable la potasse alcoolique sur le mélange de cette acétone et de l'éther encore intact, on a, d'une manière analogue au cas précédent,

$$CH^2Br - CO - CHBrX + 2H^2O = 2HBr + 4H + C^3HO^3X.$$

Le nouveau composé C^3HO^3X réagit, au moment de sa formation, sur la potasse, pour donner un sel, tandis que l'hydrogène se fixe sur l'éther bromé en donnant naissance à divers produits de réduction.

Quelques-uns d'entre eux correspondent aux équations :

$$CH^2Br - CO - CBrX - CO(OC^2H^5) + 4H + H^2O$$
$$= CH^3 - CH(OH) - C(OH)X - CO(OC^2H^5) + 2HBr,$$
$$CH^2Br - CO - CBrX - CO(OC^2H^5) + 4H$$
$$= 2HBr + CH^3 - CO - CHX - CO(OC^2H^5).$$

De même que précédemment, ces éthers sont décomposés par la potasse.

Les réactions qui correspondent à ce second cas n'ont pas été étudiées suffisamment pour permettre d'insister davantage. La raison en doit être cherchée dans la difficulté de l'examen de produits constamment incristallisables et qui ne distillent qu'en se décomposant.

Si le radical X est du méthyle, on obtient ainsi

$$H^2O + 3C^3O^2H(CH^3) = 3C^4H^4O^2, H^2O = C^{12}H^{14}O^7,$$
$$H^2O + 3C^3O^3H(CH^3) = 3C^4H^4O^3, H^2O = C^{12}H^{14}O^{10},$$

qui sont les acides tétrique et oxytétrique.

Dans le cas où X serait l'éthyle, on obtiendrait

$$3C^5H^6O^2, H^2O = C^{15}H^{20}O^7,$$
$$3C^5H^6O^3, H^2O = C^{15}H^{20}O^{10},$$

acides pentique et oxypentique.

Ces composés et leurs homologues hexique, isohexique, heptique, oxyhexique, oxyisohexique et oxyheptique seront plus particulièrement examinés ici.

Cette étude comprendra donc :

1° La préparation de ces composés et l'examen sommaire des produits accessoires qui prennent naissance en même temps qu'eux dans quelques cas ;

2° L'étude des nouveaux acides ;

3° L'établissement d'une formule rationnelle déduite des réactions de ces corps et capable, par conséquent, de les représenter.

PRÉPARATION DE L'ACIDE TÉTRIQUE ET DE SES HOMOLOGUES.

Ainsi qu'il résulte de ce qui vient d'être dit plus haut, c'est par l'action de la potasse alcoolique sur un mélange d'acétone et d'éther bromé en proportions convenables que l'on obtient ces composés. Nous supposerons préparés les éthers acétylacétiques substitués, cette préparation ayant été, dans ces derniers temps, décrite avec toute l'exactitude désirable. (Max Conrad et Léonard Limpach, *Liebig's Annalen*, t. CXCII, p. 153.)

Comme le mélange d'acétone et d'éther bromé s'obtient par l'action prolongée sur l'éther bromé de l'acide bromhydrique dégagé dans la bromuration, il est clair que c'est de la manière d'effectuer cette bromuration et de la durée de l'attente que dépendra le succès de l'opération. Faute d'avoir observé de suite le mécanisme de la réaction, j'ai dû chercher pendant un temps considérable les meilleures conditions et n'ai pu enfin les trouver qu'en me guidant sur la théorie basée sur quelques expériences réussies par hasard.

Quand on ajoute du brome à ces éthers à la température ordinaire, il réagit avec énergie et dégage de l'acide bromhydrique. La violence de cette réaction est trop grande pour que, même en refroidissant fortement, on puisse ajouter le brome d'un seul coup. Si, d'autre part, on l'ajoute par petites portions en refroidissant chaque fois, il arrive un moment où l'acide bromhydrique se dégage vivement en entraînant une forte portion du brome, et l'on n'arrive pas ainsi à une opération régulière. Ce dégagement, nuisible et encore plus incommode, s'évite aisément en ajoutant de l'eau, qui l'absorbe sans influer sur le cours régulier de la bromuration. D'autre part, un excès de ce dissolvant exerce la plus fâcheuse influence en empêchant l'action de l'acide bromhydrique sur l'éther bromé. On n'en doit donc

ajouter que la quantité strictement suffisante pour absorber l'acide bromhydrique, qui se dégagerait autrement à l'état gazeux.

D'après de nombreux essais effectués à la température de 18° à 20°, 4^{gr} à 5^{gr} d'eau suffisent pour 20^{gr} de brome, (soit $\frac{1}{8}$ de Br^2, évalué en grammes correspondant à $\frac{1}{8}$ de molécule d'éther acétylacétique substitué, évalué de même en grammes, 18^{gr} d'éther acétylméthylacétique par exemple).

Dans ces conditions, la bromuration une fois terminée, l'éther reste suffisamment saturé d'acide bromhydrique pour que, au bout de dix heures et demie à onze heures, le tiers de son poids soit décomposé en acétone, acide carbonique et bromure d'éthyle.

Voici comment on procède : dans l'éther ($\frac{1}{4}$ à $\frac{1}{2}$ molécule, la quantité paraît peu importante) additionné d'eau on verse le brome par très petites quantités d'abord, en agitant le mélange d'éther et d'eau ; on refroidit avec de l'eau quand le ballon qui contient l'éther devient notablement chaud à la main (35° à 40°) ; puis on verse de nouveau du brome en agitant toujours, on refroidit, on ajoute de nouveau du brome, et ainsi de suite, jusqu'à ce que l'on ait mis la quantité théorique de brome. Vers la fin de l'opération, on peut ajouter le brome par plus fortes portions, en ayant toujours soin d'agiter vivement le mélange ; sinon, la bromuration est inégale. On abandonne alors le ballon mal bouché à lui-même et, au bout de dix heures et demie à onze heures, si la température était de 18° à 22° (le temps varie assez notablement avec cette dernière circonstance), on trouve dans les vases, à la place des deux couches d'un jaune rougeâtre qu'on y avait laissées, une seule couche d'un liquide brun foncé qui écume fortement dès qu'on l'agite, en dégageant de l'acide carbonique. Une attente de plus de onze heures transformerait une proportion de plus en plus grande

d'éther en acétone, et le rendement baisserait d'autant plus que l'acide tétrique, pentique, etc., se trouverait finalement mélangé de matières sirupeuses fort incommodes. Une préparation d'éther acétylméthylacétique bromé, abandonnée ainsi pendant un peu plus d'une semaine, a fini par donner de fort beaux cristaux aiguillés, probablement d'un hydrate d'acétone bromée.

Il est également aisé de reconnaître par l'eau de chaux le dégagement d'acide carbonique et le bromure d'éthyle en distillant la liqueur.

Pour abréger cette attente de onze heures, on pourrait exposer au bain d'eau à 50° ou 60° le produit de la réaction, pour accélérer la décomposition. Il faudrait alors déterminer par quelques essais, sur 4^{gr} à 5^{gr}, chaque fois, la durée la plus favorable de la chauffe.

Cet intervalle de onze heures écoulé, on ajoute à la liqueur deux à trois fois son volume d'eau, et l'on agite, pour séparer l'acide bromhydrique encore dissous dans l'éther. Il se précipite alors une couche huileuse d'un brun clair, mélange de bromure d'éthyle, d'éther et d'acétone bromés. On le verse par petites portions dans de la potasse alcoolique qu'on a préparée avec 40^{gr} d'hydrate de potasse en petits fragments (pour $\frac{1}{4}$ de molécule évalué en grammes d'éther acétylacétique employé), additionné d'autant d'alcool qu'il en faut pour le recouvrir d'une couche mince. Si le mélange devenait trop épais par suite du dépôt de bromure et de carbonate de potassium, on ajouterait encore un peu d'alcool. Chaque addition du mélange bromé est suivie d'une violente réaction, que l'on modère en agitant constamment le vase et en refroidissant avec de l'eau. On chasse ensuite l'alcool et les autres produits volatils par un courant de vapeur d'eau jusqu'à ce qu'il ne passe plus que de l'eau sensiblement pure (cette portion sera désignée plus loin sous le nom de *liqueurs alcooliques*). Le contenu du ballon refroidi est alors

additionné d'un excès d'acide chlorhydrique : il se dégage beaucoup d'acide carbonique. La liqueur est étendue de cinq à six fois son volume d'eau et distillée jusqu'à ce qu'il ne passe plus guère que de l'eau et de l'acide chlorhydrique. Dans cette opération, il faut éviter une trop forte concentration du contenu du ballon (on obtient dans cette distillation ce que nous appellerons les *eaux distillées acides*). La distillation terminée, on extrait la solution saline à deux ou trois reprises par l'éther exempt d'alcool. Les couches éthérées réunies sont distillées au bain d'eau jusqu'à 60° et évaporées à l'air libre. Elles abandonnent alors l'acide souillé d'une matière brune et de quelque peu d'acide oxypentique, oxyhexique, etc., suivant le cas. Pour le purifier, on peut soit traiter la masse par le chloroforme bouillant, qui laisse à l'état insoluble la majeure partie de l'acide oxypentique, etc., et dissout au contraire avec facilité l'acide pentique, hexique, etc., soit la purifier par cristallisations dans l'eau bouillante. La solution chloroformique abandonne, par refroidissement ou concentration, l'acide, qu'on achève de purifier par des cristallisations dans l'eau ou le chloroforme : l'eau dissolvant très peu la matière brune, très soluble au contraire dans le chloroforme, qui d'autre part ne dissout pas l'acide oxypentique et ses homologues, plus solubles dans l'eau que l'acide pentique et ses homologues.

Dans le cas de l'acide tétrique, on peut terminer un peu différemment. La solution, acidulée par l'acide chlorhydrique, est filtrée à l'ébullition sur du verre pilé, pour séparer une certaine quantité d'une matière goudronneuse noire. Par refroidissement, la majeure partie de l'acide tétrique se sépare dans un assez grand état de pureté. On extrait alors à deux ou trois reprises, par l'éther exempt d'alcool, la liqueur saline. Le reste de l'acide tétrique se dépose par évaporation ou refroidissement des extraits éthérés distillés jusqu'à 60° ; mais

il est baigné d'une eau mère sirupeuse qui en retient une forte proportion. On le soumet à une recristallisation dans l'eau, et, quand les dernières eaux mères cessent de cristalliser, on les joint aux eaux mères des liquides éthérés et on les soumet à la distillation jusqu'à 160° (la boule du thermomètre plongeant dans le liquide). Il passe des acides acétique, propionique, et il reste une matière visqueuse qui est bouillie dans dix à quinze fois son volume d'eau. Il se précipite une nouvelle quantité de matière goudronneuse, qu'on sépare par filtration sur du verre pilé; les eaux limpides, évaporées, fournissent des dépôts d'acide tétrique mêlé d'acide oxytétrique. Quand il ne se dépose plus de cristaux, on neutralise, par l'hydrate de baryte, les eaux mères étendues d'eau, on sépare un sel brun insoluble, on chasse par l'acide carbonique l'excès de baryte et l'on évapore à consistance sirupeuse. Le résidu, traité par 4^{vol} à 5^{vol} d'alcool à 95° centésimaux, laisse déposer de l'oxytétrate de baryum, tandis qu'il reste en solution un sel qui, évaporé à consistance sirupeuse, donne par refroidissement une masse qui à la longue se remplit de petits cristaux. Ce sel est très peu abondant : dans une opération effectuée sur 1500^{gr} d'éther acétylméthylacétique je n'en ai obtenu que quelques grammes, insuffisants, vu leur état impur, pour en faire l'examen. Dans les eaux mères salines d'où l'éther extrait l'acide tétrique se trouvent les acides propionique, acétique, diméthylglycérique, dont il sera question plus loin.

Les rendements de ces opérations sont satisfaisants quand on a bien suivi les conditions de bromuration et de décomposition de l'éther bromé. On obtient ainsi environ 80 pour 100 du rendement théorique en acide cristallisé une fois dans l'eau. Ainsi, dans l'opération déjà mentionnée, sur 1500^{gr} d'éther acétylméthylacétique, j'ai obtenu 248^{gr} d'acide recristallisé au lieu de 312^{gr} qu'indique la théorie.

PRODUITS ACCESSOIRES DE LA PRÉPARATION DES ACIDES TÉTRIQUE, PENTIQUE, ETC.

Matières goudronneuses noires. — Cette substance est trop peu abondante pour qu'on puisse l'étudier. J'ai pu voir cependant, dans le cas de l'acide tétrique, qu'elle contenait au moins trois acides, l'un liquide, le second solide, soluble dans l'ammoniaque et coloré en brun, de même que le troisième, qui n'est soluble que dans la potasse.

Liqueurs alcooliques.—Les liqueurs, desséchées le mieux possible avec du carbonate de potasse, renferment, outre l'alcool, une acétone et divers produits bouillant à haute température; on peut les extraire, soit par distillations fractionnées, soit en engageant l'alcool, en combinaison, avec le chlorure de calcium par exemple, qui laisse l'acétone et les autres produits en liberté. Cette acétone répond à l'éther acétylacétique substitué employé. Ainsi, dans le cas de l'acide tétrique, on part de l'éther méthylacétylacétique

$$CH^3 - CO - CH\ (CH^3) - CO\ (OC^2H^5)\ :$$

on obtient l'acétone méthylée

$$CH^3 - CO - CH^2 - CH^3.$$

Dans le cas de l'acide heptique, l'éther acétylisobutylacétique

$$CH^3 - CO - CH(C^4H^9) - CO(OC^2H^5)$$

fournit l'acétone isobutylée. En général, l'éther

$$CH^3 - CO - CHX - CO\ (OC^2H^5)$$

donne naissance à l'acétone

$$CH^3 - CO - CH^2X.$$

Elle se forme, comme nous l'avons vu plus haut, aux dépens de l'éther acétylacétique substitué, régénéré par réduction de l'éther bromé (*voir* p. 3), et aussi, mais pour une minime quantité, aux dépens d'éther acétylacétique qui n'aurait pas été bromé, une portion correspondante ayant été bibromée. La réalité de cette dernière explication est démontrée par la présence de l'acide oxytétrique ou son homologue qui accompagne toujours l'acide tétrique ou son homologue en faible proportion. Le dégagement constant d'acide carbonique que l'on observe quand on traite par l'acide chlorhydrique la liqueur alcaline séparée de l'alcool prouve que l'acétone provient bien de la décomposition de l'éther acétylacétique par la potasse alcoolique.

Les autres produits que contiennent encore les liqueurs alcooliques sont en trop faibles proportions pour pouvoir être examinés. Dans le cas de l'acide tétrique, j'ai pourtant pu constater que c'était un mélange dont une portion paraissait bouillir de 160° à 170°, une autre passant à 210°-230°, une troisième enfin ne distillant pas sans décomposition. Ils semblent dus à l'action sur l'acétone de la potasse alcoolique. Dans cette supposition, le composé qui bout vers 160°-170° serait l'analogue de l'oxyde de mésityle, le second se rapprochant de la phorone.

Eaux distillées acides. — Dans les eaux distillées après traitement par l'acide chlorhydrique et dans le cas de l'acide tétrique après traitement par l'éther, on trouve de l'acide *acétique*, un acide *gras* et un acide *glycérique substitué*. La présence de l'acide glycérique est surtout facile à constater dans le cas des acides heptique, hexique et isohexique. Les eaux saturées par la soude sont concentrées à un très petit volume et traitées par un excès d'acide sulfurique étendu de son volume d'eau ; il se sépare une couche huileuse qui, distillée, donne de l'acide acétique, un acide gras variable avec l'éther acétylacétique

substitué dont on est parti, et enfin il reste dans la cornue, si l'on ne pousse pas trop loin la distillation, une masse visqueuse qui se dissout très aisément dans l'eau chaude et qui constitue un anhydride glycérique. La solution aqueuse, saturée par les bases, fournit les glycérates. Ces acides sont abondants, mais la difficulté d'en tirer des dérivés cristallisés est cause qu'ils sont peu aisés à examiner. J'ai surtout étudié l'acide *isobutylméthylglycérique,* produit dans la préparation de l'acide heptique.

Le *sel de calcium* de cet acide,

$$[CH^3-CH(OH)-C(OH)(C^4H^9)-COO]^2Ca,$$

cristallise avec facilité quand on chauffe sa solution aqueuse saturée à froid. Elle devient alors gélatineuse par suite de la formation de cristaux aiguillés microscopiques agglomérés en petites sphères. Ce sel est anhydre. Sa composition est établie par les analyses suivantes :

Poids de matière employée, $0^{gr},691$. Sulfate de chaux obtenu, $0^{gr},176$.

$0^{gr},311$ donne $0^{gr},559$ d'acide carbonique et $0^{gr},231$ d'eau.

En centièmes :

		Calculé pour $(C^8H^{15}O^4)^2Ca$.
Ca.....	10,55	10,25
C.....	49,02	49,23
H.....	8,25	7,69

L'acide libre s'obtient aisément par l'action de l'acide chlorhydrique sur le sel de calcium. Il se sépare en une couche huileuse. Il est soluble dans l'eau pure; différents corps (HCl, SO^4Na^2, $CaCl^2$, etc.) le séparent de cette solution. Abandonné à lui-même, il se dessèche en produits gommeux, formés sans aucun doute d'anhydrides.

On obtient de même, dans la préparation des acides pentique, hexique et isohexique, des acides, très solubles

dans l'eau, qui, lorsqu'on les chauffe, dégagent de l'eau et forment des masses sirupeuses, demi-gommeuses, et qui constituent sans doute les acides *méthyléthyl, méthylpropyl* et *méthylisopropylglycérique*.

L'acide *acétique* et l'acide *gras* qui passent en premier lieu à la distillation peuvent se séparer aisément en éthérifiant le mélange par l'alcool et l'acide sulfurique, puis fractionnant les éthers. La rectification des acides conduit beaucoup moins rapidement au but. La présence de ces composés, dont l'abondance est assez grande, bien qu'un peu plus faible que celle des acides glycériques, s'explique aisément par l'action de la potasse alcoolique sur l'acide acétylacétique substitué, régénéré par réduction de l'éther bromé (*voir* p. 3). La nature de ces composés a été établie par l'examen attentif de leurs propriétés, l'analyse des acides et de quelques-uns de leurs sels. J'en cite ici quelques-uns qui se rapportent à l'acide caproïque obtenu dans la préparation de l'acide heptique.

Caproate de calcium :

Poids de la matière, $0^{gr},564$; à 100°, perte de $0^{gr},091$.

$0^{gr},218$ donne $0^{gr},166$ d'eau et $0^{gr},425$ d'acide carbonique.

$0^{gr},520$ de matière ont donné $0^{gr},261$ de sulfate de calcium.

$0^{gr},867$ de sel hydraté ont donné 0^{gr}, 364 de sulfate de calcium.

En centièmes :

		Calculé pour $(C^6H^{11}O^2)^2Ca$.	
Ca.....	14,76	14,81	sel sec anhydre.
H.....	8,46	8,14	
C.....	53,16	53,44	
Eau perdue à 100°.	16,13	16,16	$(C^6H^{11}O^2)^2Ca + 3H^2O$.
Sulfate de calcium de l'hydrate...	41,98	41,97	

Sel de baryum :

$0^{gr},543$ de cet hydrate perdent, à 100° $0^{gr},035$, et donnent $0^{gr},255$ de carbonate de baryum.

		Calculé pour $(C^6H^{11}O^2)^2Ba + 3H^2O$.
H^2O	6,44	6,83
$BaCO^3$	46,96	46,91

Eaux mères salines. — Dans les eaux mères salines qui restent après extraction des acides pentique, hexique, etc., on ne trouve plus qu'une quantité négligeable de matière organique; mais, dans le cas de l'acide tétrique, il n'en est pas ainsi. Ces eaux, distillées, laissent dégager les acides acétique et propionique, tandis qu'il reste dans les eaux mères un acide qu'on peut extraire en évaporant la liqueur. On obtient d'abord des cristallisations abondantes de chlorure et bromure de potassium, qui sont souillées d'une matière pulvérulente noire provenant de la décomposition graduelle des matières organiques qui les accompagnent. Enfin les eaux deviennent sirupeuses, puis épaisses et gommeuses. On traite alors à froid cette espèce de goudron par l'éther, qui abandonne à l'état insoluble des sels minéraux et ne dissout que l'acide organique. Obtenu par évaporation ou distillation de l'éther, cet acide est une masse épaisse, brune, incristallisable, devenant par dessiccation de plus en plus épaisse et gommeuse, soluble en toutes proportions dans l'eau, l'acool et l'éther. Il donne un sel de baryum gommeux, soluble de même en toutes proportions dans l'eau et précipité par l'alcool de cette solution à l'état de masse visqueuse amorphe. Le sel de zinc, obtenu au moyen du précédent, cristallise lentement en donnant une masse brune, molle, d'aspect cristallin, qu'il est impossible de séparer des eaux mères gluantes qui l'accompagnent. L'étude de cet acide, qui est vraisemblablement l'acide *diméthylglycérique,* a été abandonnée

par suite des caractères peu favorables à l'examen que présentaient les composés précédents.

PRÉPARATION DE L'ACIDE OXYTÉTRIQUE ET DE SES HOMOLOGUES.

Cette préparation n'offre pas de difficultés. Ces composés se forment en effet, ainsi que je l'ai dit plus haut, par une suite de réactions analogues à celles qui donnent naissance aux acides tétrique et homologues. Il en résulte que, pour les obtenir, on devra prendre les mêmes précautions que pour ceux-ci, en introduisant toutefois quelques légères modifications.

La bromuration de l'éther acétylacétique substitué s'effectue sensiblement comme dans le cas précédent. On doit observer pourtant que, la quantité d'acide bromhydrique qui prend naissance dans la réaction étant double de celle qui se forme dans ce premier cas, on devra ajouter une quantité d'eau supérieure pour atteindre le même résultat, c'est-à-dire fixer l'acide bromhydrique sans entraver la décomposition de l'éther bromé par cet agent en acétone, acide carbonique et bromure d'éthyle. L'acide bromhydrique dégagé exerce déjà, en même temps qu'il se forme, son action décomposante, en sorte que dans le cas actuel, la bromuration une fois terminée, la décomposition est aussi fortement entamée.

On mélange donc 25^{gr} ou 30^{gr} d'eau à $\frac{1}{4}$ ou $\frac{1}{2}$ molécule d'éther acétylacétique substitué, et le brome est ajouté à ce mélange en opérant comme dans le cas des acides tétrique et homologues, jusqu'à ce que la moitié de la quantité théorique de brome ait été versée. A partir de ce moment, on peut introduire en une fois le reste du brome. On agite bien le ballon et on l'abandonne à lui-même. Au bout de quelques instants, la réaction se déclare tranquillement, et quelques heures après (cinq heures approximativement dans le cas de l'acide oxytétrique) on

ajoute de l'eau au mélange. L'huile qui se dépose est traitée, comme dans le cas précédent, par de la potasse alcoolique (70gr ou 140gr de potasse) préparée de la même façon. L'opération, menée de la même manière, est également terminée par la distillation de l'alcool et des matières volatiles dans un courant de vapeur d'eau. La solution aqueuse froide, traitée par un petit excès d'acide chlorhydrique et additionnée de plusieurs fois son volume d'eau, est soumise à la distillation jusqu'à ce qu'il ne passe plus sensiblement de matière organique. La liqueur refroidie est extraite par l'éther exempt d'alcool, et la couche éthérée, évaporée ou distillée, laisse déposer l'acide mêlé de quelques matières résineuses brunes, difficiles à séparer. Un lavage au chloroforme bouillant en enlève la majeure partie. On peut en détruire encore une portion par l'acide azotique très étendu bouillant ou l'acide concentré froid, qui n'agissent que lentement, dans ces conditions, sur l'acide oxytétrique ou ses homologues. Mais il vaut encore mieux soumettre ces composés à des lavages longs et répétés par le chloroforme bouillant. On finit ainsi par les obtenir incolores.

L'acide abandonné par évaporation ou distillation de l'éther est accompagné d'eaux mères qui en retiennent une forte proportion. On l'en extrait en saturant ces eaux par la baryte, séparant l'excès de baryte par l'acide carbonique, filtrant, évaporant à un petit volume et séparant par addition d'alcool l'oxytétrate de baryum ou son homologue.

Produits accessoires. — Ces produits accessoires ont été fort peu étudiés, et dans le cas seulement de l'acide oxyheptique. Ils se trouvent dans les liqueurs alcooliques, qui contiennent apparemment un peu d'acétone correspondant à l'éther acétylacétique dont on est parti et quelques produits à points d'ébullition très élevés. Dans les *eaux distillées acides*, on trouve de l'acide caproïque, de l'acide acétique et de l'acide glycérique méthylisobutylé.

Enfin, dans les *eaux salines*, on trouve encore des acides organiques, parmi lesquels j'ai constaté une fois la présence de l'acide glycolique. Cette étude, si imparfaite qu'elle soit, semble pourtant justifier ce que j'ai avancé plus haut. L'action paraît, en somme, se passer d'une manière très semblable au cas des acides tétrique, pentique, etc.

Le rendement en acides oxytétrique, etc., justifie aussi cette conclusion. Dans les opérations bien conduites, on trouve jusqu'à 85 pour 100 de la quantité théorique correspondant aux équations

$$C^4H^2Br-CO-CBrXH+2H^2O=C^3HXO^3+H^4+2HBr,$$

$$CH^2Br-CO-CBrX-CO(OC^2H^5)+2H^2$$
$$=2HBr+CH^3-CO-CHX-CO(OC^2H^5),$$

ces deux équations n'étant destinées qu'à représenter le rapport des quantités d'éther qui se transforment en acide ou qui passent à l'état de produits accessoires non étudiés.

Remarque générale. — Avant de commencer la description de ces différentes combinaisons et de leurs dérivés, je dois annoncer à l'avance l'extrême analogie de leurs réactions, analogie comparable à celle qui existe entre les différents acides gras. Aussi, pour un certain nombre d'entre eux, n'ai-je point étudié spécialement leurs combinaisons ; je me suis contenté fréquemment de constater leur existence, ou au plus leurs propriétés les plus saillantes, réservant pour tel ou tel d'entre eux un examen plus approfondi.

Je dois pourtant attirer ici l'attention sur un point important sur lequel ces corps paraissent se comporter d'une façon un peu différente. Il s'agit de la composition des sels de la série tétrique. Les premiers termes de la série ne paraissent pas pouvoir en former d'aussi acides que les derniers.

Je dois faire remarquer en outre que la formule de l'acide tétrique étant

$$3\,C^4H^4O^2,\ H^2O = C^{12}H^{14}O^7,$$

celle de ses homologues se trouve être

$$C^{3(m+3)}H^{6(m+1)+2}O^7,$$

ceux des acides de la série oxytétrique étant

$$C^{3(m+3)}H^{6(m+1)+2}O^{10}.$$

Les radicaux $C^{m+3}H^{2(m+1)}O^2$ et $C^{m+3}H^{2(m+1)}O^3$ dont il a été jusqu'ici question n'ont pas été isolés, mais la réalité de leur présence en combinaisons et la justification de leur emploi ressortiront, j'espère, de ce qui suit. La plupart du temps j'emploierai des formules qui représenteront ces radicaux comme séparés dans les équations ; mais je n'entends par là qu'apporter une simplification à la lecture d'écritures qui deviennent autrement d'une complication excessive.

Acide tétrique $C^{12}H^{14}O^7 = 3C^4H^4O^2, H^2O$.

Ce composé, dont on obtient, à l'état brut, environ 80 pour 100 du rendement théorique dans les opérations bien menées, se présente en cristaux plus ou moins volumineux, fortement colorés en brun ou en jaune, coloration qui provient d'une substance visqueuse foncée qui les imprègne. On les en débarrasse aisément par quelques cristallisations fractionnées dans le chloroforme alcoolisé. On divise ainsi l'acide tétrique en trois portions : l'une parfaitement pure, blanche comme la neige ; une autre un peu moins blanche, mais presque aussi pure et pouvant servir à tous les usages ; et enfin une petite quantité teintée en jaune, que l'on emploie avec avantage à préparer

le chlorure tétrylique. On peut encore employer l'acide acétique pour cette purification.

Ainsi obtenu, l'acide tétrique se présente en aiguilles transparentes très minces, de quelques centimètres de longueur, de $0^{mm},5$ à $1^{mm},5$ de largeur, très fragiles, très brillantes. Déposé de sa solution aqueuse bouillante, il forme des amas de cristaux plumeux qui offrent un aspect et un éclat qui rappellent l'amiante. On peut aussi en préparer des cristaux compactes, par évaporation très lente de la solution aqueuse ou alcoolique de l'acide encore impur. Il se dépose alors en prismes assez volumineux atteignant fréquemment $0^{m},01$ de côté. Ces cristaux appartiennent au système du prisme triclinique.

Il fond à 189°, sans altération, en un liquide limpide qui cristallise à 187° par refroidissement. Lorsqu'on élève la température du produit fondu, la matière commence brunir vers 230° et sa couleur se fonce de plus en plus jusqu'à 260°, où elle commence à bouillir; mais à ce moment la décomposition paraît être déjà avancée. A la distillation on recueille un produit goudronneux brun, qui paraît renfermer un peu d'acide tétrique inaltéré. On peut néanmoins le sublimer assez facilement quand on le chauffe vers son point de fusion dans un courant de gaz. Il forme alors des lames brillantes, larges et minces. A la température ordinaire, sa tension de vapeur est sensiblement nulle ; il possède pourtant une légère odeur qui rappelle un peu l'acide propionique. Il est très soluble dans l'eau bouillante ; une pareille solution saturée à chaud se prend en une masse compacte par refroidissement. Il est de même fort soluble dans l'alcool, un peu moins dans l'éther ; à l'ébullition, il se dissout dans l'alcool en énormes proportions. Aussi suffit-il de petites quantités de ce corps pour augmenter sa solubilité dans des dissolvants différents. Ainsi, le chloroforme, qui n'en dissout même à chaud que de très minimes quantités, s'en charge,

au contraire, d'une portion notable dès qu'on l'additionne d'un peu d'alcool ; la majeure partie se dépose par refroidissement.

A la température de 13°,5, 1 partie d'acide tétrique se dissout dans 65,7 parties d'eau. La saveur et les réactions colorées de ce composé sont franchement acides, et il décompose les carbonates alcalins. Il colore le perchlorure de fer en rouge violacé intense. Cette réaction, qu'il partage d'ailleurs avec tous ses homologues, permet d'en reconnaître une très petite quantité.

Sa composition résulte d'analyses, parmi lesquelles je cite les trois suivantes :

I. Poids de la matière, $0^{gr},267$; poids de l'acide carbonique, $0^{gr},520$; poids de l'eau, $0^{gr},123$.

II. Poids de la matière, $0^{gr},302$; poids de l'acide carbonique, $0^{gr},590$; poids de l'eau, $0^{gr},144$.

III. Poids de la matière, $0^{gr},338$; poids de l'acide carbonique, $0^{gr},659$; poids de l'eau, $0^{gr},159$.

En centièmes :

I.	II.	III.	Calculé.
53,11	53,27	53,17	53,33
5,11	5,29	5,22	5,17

Les sels que fournit l'acide tétrique, et dont plusieurs cristallisent bien, possèdent une composition qu'il est intéressant de comparer à celle de l'acide considéré comme sel d'hydrogène. On obtient alors, en effet, quatre classes de composés qu'on peut représenter par les formules

$$C^4H^4O^2,\ M^2O,$$
$$2C^4H^4O^2,\ M^2O,$$
$$3C^4H^4O^2,\ M^2O,$$
$$5C^4H^4O^2, 2M^2O = 2C^4H^4O^2, M^2O + 3C^4H^4O^2, M^2O.$$

Dans ces formules, M équivaut à AzH^4, Ag, K, $\frac{1}{2}$Ba, $\frac{1}{2}$Pb, $\frac{1}{3}$Al, ...

A la vérité, la seule de ces séries qui comprenne des termes nombreux est la dernière, l'existence des trois autres n'étant constatée que par les trois composés bien définis

$$C^4H^4O^2, CuO,$$
$$2C^4H^4O^2, BaO,$$
$$3C^4H^4O^2, H^2O.$$

Il semble pourtant résulter de là, avec évidence, que $C^4H^4O^2$ est bien un radical qui peut, comme l'acide chromique, s'accumuler dans un composé en donnant des anhydrosels plus ou moins complexes.

On pourrait ainsi comparer

$C^4H^4O^2, CuO,$	$CrO^3, K^2O,$
$2C^4H^4O^2, BaO,$	$2CrO^3, K^2O,$
$3C^4H^4O^2, H^2O,$	$3CrO^3, K^2O.$

La notation qui met en évidence le radical C^4HO^2 me semble justifiée par ces faits, qui sont corroborés d'ailleurs par diverses réactions dont nous nous occuperons plus loin.

Les tétrates s'obtiennent soit directement en saturant l'acide par une base libre ou un carbonate, soit par double décomposition au moyen du sel ammoniacal, dans le cas de sels insolubles ou de sel de baryum, et d'un sulfate dans le cas de tétrates solubles.

Sel ammoniacal $5C^4H^4O^2, 2(AzH^4)^2O$. — L'acide tétrique est dissous dans l'ammoniaque aqueuse et la solution abandonée à l'évaporation spontanée. Il se dépose, à un moment où la concentration est avancée, des cristaux lamelleux dont la forme est indiscernable. Ces cristaux sont stables à l'air et extrêmement solubles dans l'eau, mais non pas déliquescents, au moins dans les conditions les plus ordinaires d'humidité. Quand on les chauffe, ils perdent de l'ammoniaque et de l'eau, puis il distille différents produits dont l'odeur rappelle les bases de la série

de la pyridine, produits insolubles ou peu solubles dans l'eau, mais formant des sels avec l'acide chlorhydrique. Il reste aussi un peu de charbon dans le vase distillatoire.

I. $0^{gr},213$ de ce sel ont fourni du chloroplatinate d'ammoniaque correspondant à $0^{gr},166$ de platine.

II. $0^{gr},247$ ont de même donné du chloroplatinate d'ammoniaque correspondant à $0^{gr},186$ de platine.

En centièmes :

		Théorie pour $5C^4H^4O^2, 2(AzH^4)^2O$.
I.....	75,22	75,57
II.....	75,30	»

Sel d'argent $5C^4H^4O^2, 2Ag^2O$. — Une solution concentrée d'azotate d'argent, additionnée d'une solution également concentrée d'un sel ammoniacal, se prend en une masse formée de cristaux plumeux de ce sel. En opérant avec des solutions plus étendues, le produit se dépose en longues aiguilles blanches d'une grande beauté. Ce sel est un peu soluble dans l'eau et assez altérable à la lumière et par la chaleur. La décomposition est pourtant difficile à compléter.

$0^{gr},245$ de ce sel ont donné $0^{gr},120$ d'argent, soit en centièmes 48,97. La formule ci-dessus énoncée exigerait 48,86.

Sel de potassium $5C^4H^4O^2, 2K^2O$. — Ce composé, que l'on prépare en neutralisant l'acide tétrique par la potasse, se sépare par évaporation lente en lames larges et minces d'une assez grande longueur, qui, par une évaporation un peu rapide, s'agglomèrent volontiers en forme de choux-fleurs. Ce sel, extrêmement soluble dans l'eau, n'est pas déliquescent.

$0^{gr},367$ de ce sel ont fourni $0^{gr},209$ de sulfate de potasse, soit 56,94 pour 100.

La théorie pour la formule $5C^4H^4O^2, 2K^2O$ serait 57,23.

Sel de sodium $5C^4H^4O^2, 2Na^2O, 12H^2O$. — Par évaporation spontanée, il se dépose en petites rosettes de $0^m,004$ à $0^m,005$ de diamètre, formées de petites plaques transparentes enchevêtrées et empilées les unes sur les autres autour d'un centre commun. Ce sel, très soluble dans l'eau, cristallise aisément, n'est pas déliquescent et perd son eau à 100°.

I. $0^{gr},417$ de ce sel ont perdu, à 100°, $0^{gr},120$ d'eau, et ont donné $0^{gr},114$ de carbonate de sodium.

II. $0^{gr},361$ ont perdu, à 100°, $0^{gr},113$ d'eau, et ont donné $0^{gr},099$ de carbonate de soude.

Ce qui, évalué en centièmes, donne les chiffres suivants :

	I.	II.	Théorie.
H^2O	28,77	28,53	28,42
Na^2CO^3.....	27,33	27,42	27,89

Sel de baryum. — Il existe deux tétrates de baryum. Le sel ordinaire, $5C^4H^4O^2, 2BaO$, s'obtient en neutralisant à chaud l'acide tétrique par l'eau de baryte. Quand on chauffe longtemps la solution du second sel, on l'obtient encore. Il est très soluble dans l'eau et cristallise mal. Il s'offre le plus souvent en masses cristallines fibreuses indistinctes ou bien en longues aiguilles enchevêtrées, qui présentent la composition

$$5C^4H^4O^2, 2BaO, 3H^2O.$$

A 100°, ce sel perd H^2O et laisse le sel

$$5C^4H^4O^2, 2BaO, 2H^2O,$$

qui devient anhydre vers 140° à 150°. La solution de ce sel est neutre aux réactifs colorés.

I. $0^{gr},277$ de ce sel ont perdu $0^{gr},007$ à 100°, $0^{gr},020$ à 140°-150°, et ont laissé $0^{gr},139$ de résidu de $BaCO^3$ par calcination.

II. $0^{gr},329$ du même sel ont donné $0^{gr},108$ d'eau et $0^{gr},329$ d'acide carbonique.

	I.	II.	Théorie.
H^2O à 100° . . .	2,52	»	2,30
H^2O à 140° . . .	7,22	»	6,92
$BaCO^3$	50,18	»	50,51
Carbone	»	27,43	27,69
Hydrogène . .	»	3,64	3,33

Le second sel, $2C^4H^4O^2, BaO, H^2O$, qui perd son eau à 100°, est assez malaisé à obtenir. En neutralisant à froid l'acide tétrique par l'eau de baryte, séparant l'excès de baryte par l'acide carbonique et évaporant très rapidement, il se sépare à un moment donné des pellicules blanches sur la dissolution. La solution étant abandonnée à elle-même, ces pellicules se dissolvent, et il se dépose des mamelons formés de prismes courts, brillants, bien formés. L'eau mère, évaporée de nouveau, en donne encore quelquefois un peu; mais le plus souvent on n'obtient plus que le sel ordinaire, l'excès de baryte ayant été précipité au fond du vase à l'état de carbonate pendant les évaporations successives. Ce sel est peu soluble dans l'eau et se distingue par là et par son aspect extérieur du sel précédent. Il paraît se transformer lentement, même à froid, dans le sel ordinaire, quand on le conserve en solution. On ne peut l'obtenir en ajoutant de la baryte au sel ordinaire. Comme pour ce dernier, les réactions colorées sont parfaitement neutres.

I. $0^{gr},453$ de ce sel ont perdu $0^{gr},023$ d'eau à 100° et ont laissé après calcination $0^{gr},264$ de résidu.

II. $0^{gr},387$ du même, brûlés, ont donné $0^{gr},109$ d'eau et $0^{gr},346$ d'acide carbonique.

Ce qui fait en centièmes :

	I.	II.	Théorie.
Eau perdue à 100°	5,08	»	5,30
Carbonate de baryum . .	58,27	»	58,11
Hydrogène	»	3,12	2,94
Charbon	»	24,38	24,75

Sel de calcium $5C^4H^4O^2, 2CaO, 2H^2O$. — On obtient ce sel au moyen de la chaux éteinte et de l'acide tétrique. Ce sel, qui est très soluble dans l'eau froide, se présente par évaporation lente en mamelons formés de prismes courts, brillants, groupés concentriquement. Il retient son eau d'hydratation jusque vers 140°.

$0^{gr},294$ ont donné $0^{gr},019$ d'eau et $0^{gr},140$ de sulfate de calcium.

Ce qui donne, en centièmes, 6,46 pour 100 d'eau et 47,62 de sulfate de calcium, tandis que la formule exigerait 6,33 et 47,88.

Sel de magnésium $5C^4H^4O^2, 2MgO, 10H^2O$. — Ce sel, qui se prépare en faisant bouillir de la magnésie blanche et de l'acide tétrique, se dépose en cristaux compactes bien définis par évaporation lente de sa solution aqueuse. Il est très soluble dans l'eau, inaltérable à l'air. A 100°, il perd $8H^2O$ et prend la composition

$$5C^4H^4O^2, 2MgO, 2H^2O,$$

analogue à celle des sels de calcium et de baryum. Le reste de l'eau part vers 140°.

$0^{gr},401$ perdent $0^{gr},084$ à 100° et $0^{gr},105$ à 140°, et contiennent $0^{gr},071$ de sulfate de magnésie.

Ce qui fait, en centièmes, 20,94 pour 100 pour la perte à 100°, et 26,18 à 140°, et 17,70 pour 100 de sulfate de magnésie.

La théorie exigerait 21,17, 26,47 et 17,64.

Sel de zinc $5C^4H^4O^2, 2ZnO, H^2O$. — Je l'ai préparé par double décomposition entre le sulfate de zinc et le sel de baryum. C'est un composé moyennement soluble dans l'eau et qui s'en sépare par évaporation en croûtes cristallines très dures. Il perd son eau de cristallisation un peu au-dessus de 100°.

$0^{gr},475$ de ce sel ont laissé par calcination un résidu de $0^{gr},074$

d'oxyde de zinc, ce qui fait 15,57 pour 100 du poids du sel. La théorie exigerait 15,60.

Sel de cuivre. — Il paraît exister un grand nombre de sels de cuivre, qui s'obtiennent en variant les conditions d'action du tétrate d'ammoniaque sur le sulfate de cuivre. Je ne parlerai que de l'un d'entre eux, dont la composition simple présente un grand intérêt. Il prend naissance quand on précipite une solution bouillante de tétrate d'ammoniaque par une solution également bouillante de sulfate de cuivre. C'est une poudre d'un beau bleu turquoise intense, qui présente la composition exprimée par la formule

$$C^4 H^4 O^2 Cu O.$$

$0^{gr},579$ de ce sel ont, en effet, donné $0^{gr},278$ d'oxyde de cuivre, soit 48,01 pour 100. La formule exigerait 48,62.

Sel de plomb. — Quand on ajoute peu à peu du tétrate d'ammoniaque à une solution d'azotate de plomb, il se produit un précipité qui se redissout dans la liqueur par l'agitation. Un excès de sel ammoniacal rend ce précipité permanent. Ce corps, qui est sans doute le *tétrate de plomb*, est amorphe ; il n'a pas été analysé.

Le *perchlorure de fer* précipite en rouge brunâtre violacé le tétrate d'ammoniaque. La liqueur surnageante est d'un rose vif.

Action des réactifs sur l'acide tétrique. — L'acide tétrique, bien qu'assez instable, ne fournit que peu de dérivés susceptibles d'être facilement étudiés, soit à cause de leur instabilité, soit à cause de la difficulté de leur préparation.

Chauffé avec de l'*eau* ou de l'*alcool* pendant plusieurs jours de 150° à 180°, l'acide tétrique n'est pas altéré. Si l'on remplace l'eau par l'acide *chlorhydrique* faible, une portion notable se décompose à 150° et il se produit une résine noire d'odeur d'aldéhyde crotonique. L'acide

sulfurique concentré le dissout sans l'altérer, même à 100°.

Si l'on remplace les agents précédents par de la *potasse* humectée d'un peu d'eau, il se produit vers la même température (150°) un dédoublement en acides propionique et formique

$$C^4 H^4 O^2 + 2 H^2 O = C^3 H^6 O^2 + C H^2 O^2.$$

Cette réaction se passe sans manifestation extérieure et offre la plus parfaite netteté ; on ne trouve absolument aucun autre produit que les acides précités.

On fait fondre dans un peu d'eau de la potasse caustique, puis on ajoute l'acide tétrique, qui forme un sel peu soluble dans la lessive alcaline. On chauffe un peu, ce qui fait bouillir la solution et dissoudre lentement le sel avec une coloration verdâtre très pâle, qui disparaît soudainement à un moment donné. C'est la fin de l'opération. La masse, refroidie, est dissoute dans l'eau, puis additionnée d'un petit excès d'acide sulfurique et d'alcool méthylique et distillée. Il passe un mélange de formiate, de propionate de méthyle et d'eau. Ce mélange, fractionné à plusieurs reprises, fournit au-dessous de 50° du formiate de méthyle à peu près pur et au-dessus de 60° du propionate également à peu près pur. Ces éthers sont saponifiés par la potasse, et les solutions alcalines, décomposées par un petit excès d'acide sulfurique, distillées. On obtient ainsi une solution d'acide formique, qui, neutralisée par le carbonate de plomb, fournit des aiguilles caractéristiques de formiate de plomb. De même, la solution d'acide propionique, neutralisée par la potasse et additionnée d'azotate d'argent, donne un précipité qui, recristallisé dans l'eau, se présente en écailles minces et flexibles.

$0^{gr},236$ de ce sel d'argent ont donné $0^{gr},141$ d'argent, ce qui donne en centièmes 59,74. La théorie exigerait 59,66.

$0^{gr},207$ du sel de plomb ont donné $0^{gr},210$ de sulfate de plomb, ou, en centièmes, 101,44. La théorie exigerait 102,02.

Bien que je n'aie pas constaté les proportions relatives des deux acides, ce qui ne serait pas aisé, l'absence complète de produits étrangers ne permet guère d'autre équation que celle que j'ai écrite plus haut.

L'acide tétrique placé sous l'eau fixe le *brome* assez rapidement. Il se produit une huile jaunâtre qui ne peut être desséchée sans altération. Sous l'eau, cette huile, qui est apparemment assez mobile et très dense, ne se décompose que très lentement. Au bout de quelques jours, elle brunit; au bout de quelques mois, elle est devenue tout à fait noire et visqueuse.

L'acide *azotique ordinaire* attaque l'acide tétrique lentement à froid, rapidement à chaud et le brûle complètement. L'*acide fumant* à froid réagit de suite et très vivement. Il se forme de petites quantités de corps nitrés cristallisés solubles en rouge dans les alcalis. Si l'on refroidit l'acide pour modérer l'action, il ne se produit rien d'abord, et l'on n'obtient pas finalement le même corps, mais un composé blanc cristallisé, d'odeur très irritante, de chloropicrine, soluble dans l'éther avec une belle teinte bleue, ce qui paraît indiquer un corps dinitré. Mais ici encore le produit est trop peu abondant pour qu'on puisse l'étudier.

L'acide tétrique, traité par le *permanganate de potassium* jusqu'à coloration de la liqueur en rose pâle, fournit un dépôt d'oxyde brun, de l'acide carbonique et une solution qui ne contient que du carbonate et de l'acétate de potassium.

L'acide acétique a été transformé en sel d'argent qui a donné 64,70 pour 100 d'argent au lieu de 64,67 qu'exige la théorie.

Les agents réducteurs zinc et acide chlorydrique ou sulfurique, amalgame de sodium en solution acide ou basique, ne m'ont jamais donné de résultats. Pour certains motifs, cette absence de réaction me paraît assez extraordinaire pour que je n'ose affirmer qu'il n'y a pas d'attaque.

Tout au moins est-elle très faible, car je n'ai pu la constater.

Chlorure tétrylique. — Le *perchlorure de phosphore* attaque à froid l'acide tétrique sans s'échauffer sensiblement et en dégageant de l'acide chlorhydrique. Cette attaque se fait plus rapidement à chaud ; en tout cas, il faut mettre un petit excès de perchlorure et chauffer pour la terminer. Elle a lieu suivant l'équation

$$3\,C^4H^4O^2,H^2O + 4\,Ph\,Cl^5 = 4\,Ph\,Cl^3O + 2\,HCl + 3\,C^4H^4Cl^2O.$$

Le produit de la réaction est un liquide, mélange d'oxychlorure de phosphore et de chlorure tétrylique :

$$C^4H^4Cl^2O.$$

Pour séparer ce dernier, on verse le mélange dans une grande quantité d'eau froide qui décompose et dissout l'oxychlorure en laissant intact, à l'état insoluble, le chlorure tétrylique. On le purifie finalement par distillation après l'avoir séché sur du chlorure de calcium fondu. C'est un liquide incolore, d'odeur faible de carbure chloré, plus dense que l'eau (à 10°,5 sa densité est égale à 1,471), qui bout sans décomposition sous la pression ordinaire à 172°. Il ne faudrait pas néanmoins le soumettre à une ébullition prolongée, car dans ces conditions il noircit lentement et finit par s'altérer complètement. Une surchauffe de quelques degrés au-dessus de 172° a le même effet ; aussi n'ai-je pu prendre sa densité de vapeur.

Sa composition est établie par les analyses suivantes :

I. $0^{gr},325$ de matière ont donné 0,664 de chlorure d'argent.

II. $0^{gr},366$ brûlés ont fourni 0,095 d'eau et 0,458 d'acide carbonique.

Évalués en centièmes, ces résultats donnent :

	I.	II.	Calculé.
Chlore	50,52	»	51,07
Charbon	»	34,12	34,53
Hydrogène	»	2,88	2,86

Il ne saurait être ici question de doubler ou de tripler la formule, car le point d'ébullition de ce composé ne permet pas cette hypothèse. Ce chlorure posséderait alors, en effet, la formule

$$C^8H^8Cl^4O^2,$$

tandis que l'un des plus simples des composés octyliques, le chlorure d'octyle, bout déjà à 179°.

Le chlorure tétrylique est un composé très stable; la plupart des réactifs sont sans action sur lui. Tels sont l'*eau* et l'*alcool* même à 150°, la *potasse aqueuse*, l'*ammoniaque* même à 100°. La *potasse alcoolique* à l'ébullition ne réagit qu'avec une excessive lenteur : au bout de plusieurs heures on n'observe, en effet, que des traces de décomposition. L'*acide sulfurique concentré* le dissout lentement en produisant une magnifique coloration violette, qui rappelle les couleurs d'aniline; l'eau fait disparaître cette coloration, dont la cause n'a pas été examinée davantage. L'*acide azotique fumant* dissout facilement le chlorure tétrylique sans s'échauffer notablement. Après quelque temps, l'addition d'eau au mélange précipite une huile épaisse, lourde, d'une odeur vive qui rappelle celle de la chloropicrine. Cette huile se dissout dans les alcalis, et en particulier dans l'ammoniaque, avec un vif dégagement d'azote. Elle paraît donc être un corps nitré ou nitrosé.

Le *chlore* et le *brome* se fixent immédiatement sur le chlorure tétrylique et donnent naissance à des composés d'addition qui se distinguent par leur bel aspect.

Avec le chlore, on obtient une masse cristallisée en grandes lames de plusieurs centimètres, même sur un échantillon de 4^{gr} à 5^{gr} seulement, qui fondent à 49°. L'eau, l'alcool et les alcalis ne l'altèrent pas à froid; à chaud, il paraît y avoir réaction dans le cas de l'alcool et des alcalis.

Ce composé possède la formule

$$C^4H^4Cl^4O,$$

ainsi qu'il résulte de l'analyse suivante :

0,242 de matière ont donné 0,655 de chlorure d'argent, soit 0,163 de chlore.

En centièmes :

		Calculé.
Chlore.....	67,38	67,61

Ce composé s'altère lentement, même en vase clos, à la température ordinaire, en donnant un corps liquide.

Avec le brome, on obtient de même une combinaison très bien cristallisée, mais qui s'altère spontanément encore plus aisément. A l'état de pureté, elle fond à 66°, en dégageant du brome, qui disparaît par refroidissement, et de l'acide bromhydrique. La composition exprimée par la formule

$$C^4H^4Cl^2Br^2O$$

est établie par l'analyse suivante :

0,287 de matière ont donné 0,635 d'un mélange de chlorure et de bromure d'argent.

Le calcul en centièmes, fait dans l'hypothèse d'un mélange à molécules égales de chlorure et de bromure, conduit aux chiffres suivants :

	Trouvé.	Calculé.
Chlore et brome.....	77,08	77,25

A froid, l'alcool et les alcalis ne l'attaquent pas. La décomposition, opérée vers 80° en présence de l'alcool, est fort vive et donne, entre autres produits, un acide cristallisé fusible à 96°,5-97°,5.

Quand on abandonne pendant plusieurs mois à lui-même le chlorure tétrylique au fond d'un vase ouvert, tel qu'un tube ou un matras d'essayeur, il se dégage lentement de l'acide chlorhydrique ; son odeur devient d'abord irri-

tante, puis disparaît, et enfin il se prend en une masse d'un acide très bien cristallisé, fusible à 98°-99°. Cet acide, qui paraît bouillir sans altération un peu au-dessus de 200°, possède ainsi des propriétés qui le rapprochent de certains acides monochlorocrotoniques. L'étude n'en ayant pas été faite, il n'est pas actuellement possible de rien affirmer sur ce point.

Acide pentique $C^{15}H^{20}O^{7} = 3C^{5}H^{6}O^{2}, HO$.

Cet acide se prépare au moyen de l'éther acétyléthylacétique. Extrait par l'éther comme il a été dit plus haut, il forme une masse cristalline colorée en brun. Pour le purifier, on traite cette masse par dix ou quinze fois son poids de chloroforme bouillant, qui laisse tout l'acide oxypentique à l'état d'un sable grenu. Par refroidissement de la solution chloroformique, la majeure partie de l'acide se dépose; les liqueurs mères, qui en contiennent encore un peu, l'abandonnent par concentration. On finit ainsi par obtenir un acide qui présente toujours une légère teinte ambrée et qui paraît néanmoins pur, d'après les analyses :

I. 0,394 de matière ont donné 0,830 d'acide carbonique et 0,230 d'eau.

II. 0,317 de matière ont donné 0,666 d'acide carbonique et 0,186 d'eau.

III. 0,307 de matière ont donné 0,645 d'acide carbonique et 0,179 d'eau.

Ce qui donne en centièmes :

	I.	II.	III.	Théorie.
C.....	57,45	57,29	57,29	57,69
H.....	6,48	6,51	6,47	6,41

Le chloroforme dissout, ainsi qu'il a été dit, ce composé en abondance à l'ébullition, mais peu à froid. L'eau le dissout un peu plus à froid et en très fortes proportions à

l'ébullition. Il est de même très soluble à froid dans l'alcool et l'éther, en toutes proportions à l'ébullition. Par évaporation lente de sa solution aqueuse, on l'obtient en beaux cristaux qui appartiennent au système orthorhombique.

Il fond à 128° et manifeste, quand on le chauffe davantage, les mêmes phénomènes que présente l'acide tétrique et vers les mêmes températures. Il colore en rouge violacé le perchlorure de fer et possède des propriétés fortement acides. J'ai préparé ses sels de calcium et de baryum.

Le *sel de calcium* $5C^5H^6O^2, 2CaO, 2H^2O$ est un corps très soluble dans l'eau. Il devient anhydre, comme le tétrate correspondant vers 140°. Il se présente en masses blanches, formées d'aiguilles microscopiques, ou en petits cristaux agglomérés autour d'un centre commun.

$0^{gr},426$ de ce sel ont donné 0,025 d'eau à 140° et 0,180 de sulfate de calcium, ce qui donne en centièmes :

	Trouvé.	Calculé.
Sulfate de calcium	42,25	42,63
Eau.....	5,86	5,64

Le *sel de baryum* $2C^5H^6O^2, BaO$ est très soluble dans l'eau et présente l'aspect de masses amorphes blanches formées d'aiguilles microscopiques.

0,328 de ce sel ont donné à la calcination un résidu de 0,185 de carbonate de baryte, ce qui fait 56,40 pour 100 du poids du sel. La théorie exigerait 56,44.

Action des réactifs sur l'acide pentique. — Quand on traite l'acide pentique par les différents réactifs, on observe des réactions rigoureusement parallèles à celles de l'acide tétrique. Ainsi l'*eau,* l'*alcool* même à 180°, l'*acide sulfurique concentré* à 100° sont sans action. La *potasse caustique,* dissoute dans un peu d'eau, le transforme en

acides *formique* et *butyrique* dans des conditions identiques à celles où se décompose l'acide tétrique :

$$2H^2O + C^5H^6O^2 = C^4H^8O^2 + CH^2O^2.$$

La réaction est aussi nette et les produits se séparent sans difficulté par les mêmes procédés. L'acide butyrique a été transformé en sel d'argent, qui a été analysé.

0,367 de ce sel ont donné 0,204 d'argent, soit 55,58 pour 100. La théorie exigerait 55,38.

L'acide formique a été transformé en sel de plomb et reconnu à ses réactions principales : réduction des sels d'argent et de mercure.

L'*acide azotique fumant* l'attaque de la même manière que l'acide tétrique ; les produits nitrés formés ne sont pas plus abondants ; ils sont de même cristallisés et diffèrent suivant les conditions où l'on opère.

Le *brome* se fixe avec facilité et produit une huile limpide, incolore, qu'on ne peut sécher sans l'altérer ; sous l'eau, elle ne se décompose que très lentement en devenant noire et visqueuse.

Avec le *perchlorure de phosphore,* en suivant le même procédé que pour l'acide tétrique, on obtient une huile chlorée, le chlorure pentylique,

$$C^5H^6Cl^2O,$$

qui bout en s'altérant très légèrement à 189°-191°. Ce composé, qui paraît plus stable encore que le chlorure tétrylique, fixe comme lui le chlore et le brome en donnant naissance à des composés qui cristallisent et qui n'ont pas été étudiés. Lorsqu'on abandonne dans un tube ouvert le chlorure pentylique pendant plus d'un an, il s'altère en se transformant en un acide liquide, qui n'a pas été examiné davantage.

Les analyses suivantes ont servi à déterminer la composition du chlorure pentylique.

I. $0^{gr},294$ de matière ont donné $0^{gr},542$ de chlorure d'argent, soit $0^{gr},134$ de chlore.

II. $0^{gr},321$ ont donné 0,600 de chlorure d'argent, soit 0,148 de chlore.

III. $0^{gr},392$ ont donné $0^{gr},565$ d'acide carbonique et 0,139 d'eau.

Ce qui donne en centièmes :

	I.	II.	III.	Théorie.
Chlore....	45,57	46,10	»	46,40
Carbone..	»	»	39,36	39,21
Hydrogène	»	»	3,93	3,92

Acide hexique $C^{18}H^{26}O^{7} = 3C^{6}H^{8}O^{2}, H^{2}O$.

Il existe deux composés isomères qui possèdent cette formule et qui jouissent de réactions fort analogues. Celui-ci se prépare à l'aide de l'éther *acétylpropylacétique;* l'isomère, dont il sera question plus bas, est fourni par l'éther *acétylisopropylacétique*.

On l'obtient et on peut le purifier par les mêmes procédés qui servent pour l'acide pentique. Il est toutefois préférable de le faire cristalliser dans l'eau bouillante, dans laquelle il est assez soluble, tandis qu'il l'est assez peu dans l'eau froide. Il se dissout au contraire aisément dans le chloroforme, l'alcool et l'éther froids et en grande abondance dans ces deux derniers. Cristallisé dans l'eau bouillante, il forme de larges lames entrelacées, d'un bel éclat satiné, fusibles à 126°. La formule est établie par les analyses suivantes :

I. $0^{gr},410$ de matière ont donné 0,912 d'acide carbonique et 0,970 d'eau.

II. $0^{gr},335$ ont donné 0,744 d'acide carbonique et 0,220 d'eau.

Ce qui donne en centièmes :

	I.	II.	Théorie.
Charbon.....	60,66	60,57	61,01
Hydrogène.....	7,31	7,29	7,26

Il est à remarquer ici que la combustion de ce composé et celle de ses homologues supérieurs est difficile à effectuer complètement. On ne parvient qu'avec une certaine peine à obtenir des chiffres voisins de la théorie pour le carbone.

Les réactions de l'acide hexique sont analogues de tous points à celles de l'acide tétrique.

La potasse fondante le dédouble en acides formique et valérianique :

$$2\,H^2O + C^6H^8O^2 = C^5H^{10}O^2 + CH^2O^2.$$

L'acide valérianique a été transformé en sel d'argent.

$0^{gr},398$ de ce sel ont donné $0^{gr},204$ d'argent, soit 51,25 pour 100 du poids du sel. La formule $C^5H^9AgO^2$ exigerait 51,20.

Le perchlorure de phosphore transforme l'acide hexique en un chlorure liquide

$$C^6H^8Cl^2O,$$

indistillable sans décomposition sous la pression ordinaire.

Acide isohexique $C^{18}H^{26}O^7 = 3\,C^6H^8O^2, H^2O$.

On l'obtient, ainsi qu'il a été dit précédemment, avec l'éther acétylisopropylacétique. On le purifie, comme le précédent, par cristallisations, soit dans le chloroforme, soit dans l'eau. Cristallisé d'une solution aqueuse bouillante, il se présente en lamelles minces et allongées, de forme indiscernable, d'éclat légèrement nacré. L'éther le dépose au contraire par évaporation lente en magnifiques cristaux orthorhombiques, ainsi qu'il résulte de leurs pro-

priétés optiques. Ils peuvent atteindre une longueur de plusieurs centimètres et un volume considérable. On observe sur ces cristaux les faces p, m, n, b^1, d^1; ils sont allongés suivant m et p et possèdent un clivage très facile, parallèle à p, et deux autres moins aisés, suivant m et n. Le plan des axes optiques est parallèle à p. Malheureusement ces cristaux s'altèrent lentement même, en vase clos. Ils se décomposent, grâce sans doute à l'eau d'interposition qu'ils contiennent, en acides valérianique et formique. Ils tombent alors en bouillie. C'est la même action que produit de suite la potasse concentrée vers 140°-150°. L'acide valérianique a été transformé en sel d'argent, qui a été analysé.

$0^{gr},338$ du sel ont donné $0^{gr},174$ d'argent, c'est-à-dire 51,47 pour 100 du poids du sel. La théorie exigerait 51,20.

L'acide formique a été transformé en sel de plomb, qui présentait l'aspect caractéristique du formiate de plomb, et reconnu en outre à ses réactions sur les sels d'argent et de mercure.

L'acide isohexique fond à 124° et colore en rouge violacé le perchlorure de fer. Les analyses suivantes établissent sa composition.

I. $0^{gr},283$ de matière ont donné $0^{gr},631$ d'acide carbonique et $0^{gr},189$ d'eau.

II. $0^{gr},287$ ont donné $0^{gr},640$ d'acide carbonique et $0^{gr},194$ d'eau.

III. $0^{gr},334$ ont donné $0^{gr},742$ d'acide carbonique et $0^{gr},220$ d'eau.

Évaluées en centièmes, ces analyses donnent :

	I.	II.	III.	Théorie.
Charbon.....	60,80	60,81	60,58	61,01
Hydrogène....	7,42	7,51	7,32	7,26

C'est un acide qui forme plusieurs sels bien cristallisés.

Le *sel de baryum* seul a été examiné. Il se dépose par évaporation lente en longues lamelles étroites, transparentes et fragiles, qui offrent la composition

$$5\,C^6H^8O^2, 2\,BaO, 16\,H^2O,$$

ainsi qu'il résulte de l'analyse suivante :

$0^{gr},467$ du sel ont perdu $0^{gr},115$ à 100° et ont laissé $0^{gr},159$ de carbonate de baryum comme résidu de calcination, ce qui fait en centièmes :

	Trouvé.	Calculé.
Eau.....	24,62	24,95
Carbonate de baryum	34,04	34,14

L'acide azotique et la potasse aqueuse lui font éprouver les mêmes transformations qu'à ses congénères, ainsi qu'il a été dit plus haut.

Le chlorure isohexylique

$$C^6H^8Cl^2O,$$

obtenu au moyen du perchlorure de phosphore, est une huile incolore, d'odeur faible. Il forme avec le brome une combinaison qui, cristallisée dans l'alcool, présente un bel aspect et fond à 96°.

Le chlorure isohexylique a donné à l'analyse les chiffres suivants :

$0^{gr},317$ ont donné $0^{gr},550$ de chlorure d'argent, soit $0^{gr},136$ de chlore, ce qui donne en centièmes :

	Trouvé.	Calculé.
Chlore	42,90	43,03

Acide heptique $C^{21}H^{32}O^7 = 3\,C^7H^{10}O^2, H^2O$.

Il doit exister plusieurs composés possédant cette formule ; je n'ai cherché à obtenir que l'un d'eux, celui que l'on prépare à l'aide de l'éther acétylisobutylacétique, préparé

lui-même au moyen de l'iodure d'isobutyle de fermentation.

Il s'obtient sans difficulté et se purifie le mieux par cristallisation dans l'eau bouillante, dans laquelle il est assez soluble, tandis qu'il est très peu soluble dans l'eau froide. Il se dissout encore aisément dans l'alcool, l'éther et le chloroforme. Déposé de sa solution aqueuse bouillante, il se présente en longues aiguilles aplaties, nacrées, qui ont l'aspect de l'acide benzoïque. Il fond à 150°-151° et colore en rouge violacé le perchlorure de fer.

Ce composé a donné à l'analyse les résultats suivants :

I. $0^{gr},274$ ont donné $0^{gr},634$ d'acide carbonique et $0^{gr},200$ d'eau.

II. $0^{gr},281$ ont donné $0^{gr},652$ d'acide carbonique et $0^{gr},207$ d'eau.

Ce qui fait en centièmes :

	I.	II.	Calculé.
Carbone.....	63,10	63,27	63,63
Hydrogène....	8,11	8,18	8,08

Cet acide forme des sels bien définis.

Le *sel de baryum,* qui est très soluble dans l'eau et dans l'alcool chaud, s'en dépose en masses d'aspect amorphe, formées d'aiguilles blanches asbestoïdes. Il présente la composition

$$5C^7H^{10}O^2, 2BaO, 7H^2O,$$

établie par l'analyse qui suit :

$0^{gr},467$ ont perdu, à 100°, $0^{gr},052$ d'eau, et ont laissé comme résidu de calcination $0^{gr},174$ de carbonate de baryum, ce qui fait en centièmes :

	Trouvé.	Calculé.
Eau.....	11,13	11,86
Carbonate de baryum.....	37,26	37,09

La potasse décompose l'acide heptique en acides caproïque et formique :

$$2H^2O + C^7H^{10}O^2 = C^6H^{12}O^2 + CH^2O^2.$$

L'acide caproïque a été transformé en caproate d'argent. Ce sel contenait 48,50 pour 100 d'argent au lieu de 48,43 pour 100 qu'indique le calcul.

L'acide heptique fournit aussi avec le perchlorure de phosphore un chlorure très stable qui ne bout pas sans décomposition.

J'ai traité comme les autres éthers acétylacétiques substitués qui m'ont fourni les acides dont il vient d'être question l'éther bisubstitué acétylméthyléthylacétique, mais je n'ai pas obtenu trace de composé analogue aux acides tétrique, etc. Il se forme, entre autres corps, de l'acide valérianique et de l'acide glycolique. Cette réaction, bien que purement négative dans ses résultats, offre de l'intérêt au point de vue de la constitution de l'acide tétrique, ainsi qu'on le verra plus bas.

J'ai traité de même l'éther acétylsuccinique. Il m'a fourni un acide peu soluble dans l'eau, très différent de l'acide succinique et très difficile à purifier. Pour cette raison il n'a pas été analysé. Je n'en ai d'ailleurs préparé que de petites quantités. Cette expérience semble pourtant indiquer l'existence d'un acide carboxytétrique.

Acide oxytétrique $C^{12}H^{16}O^{10} = 3C^4H^4O^3, H^2O$.

A l'état brut ce composé est coloré en brun intense, et il est assez difficile de l'obtenir incolore. On peut, pour y arriver, faire bouillir l'acide brut avec du chloroforme, qui s'empare de la majeure partie de la matière colorante sans dissoudre l'acide oxytétrique. Ce dernier reste à l'état d'une poudre sablonneuse jaune. Pour l'obtenir pur, on

peut faire bouillir cette poudre avec de l'eau acidulée de quelques gouttes d'acide azotique, ou bien, ce qui vaut mieux, faire bouillir l'acide bien pulvérisé avec du chloroforme à plusieurs reprises et pendant longtemps, en prenant chaque fois du chloroforme pur jusqu'à ce qu'il soit devenu complètement incolore. On obtient environ 70 à 75 pour 100 du rendement théorique en acide oxytétrique à peu près pur.

Il se présente, lorsqu'il a cristallisé dans l'eau, en petits agrégats mamelonnés, formés d'aiguilles microscopiques groupées concentriquement. Par évaporation lente de sa solution alcoolique, on l'obtient en cristaux plus volumineux de quelques millimètres de côté; mais en même temps une portion s'éthérifie. Il est extrêmement soluble dans l'eau bouillante, l'alcool, l'éther, insoluble dans le chloroforme. Il fond sans s'altérer à 203°-204°; quand on le chauffe davantage, il brunit lentement et finit par bouillir en se décomposant vers 270°-280°. Dans cette distillation, on voit se condenser dans le récipient de l'eau et une huile jaunâtre mêlée d'acide oxytétrique coloré. Il reste dans la cornue un charbon léger. L'huile qui a distillé s'unit lentement à l'eau, et finalement on ne retrouve dans les produits de la distillation que de l'acide oxytétrique légèrement impur. Il semblerait résulter de là que l'acide oxytétrique se dédouble à haute température en eau et radical

$$C^4H^4O^3,$$

qui s'uniraient ensuite pour régénérer l'acide oxytétrique.

I. $0^{gr},308$ de cet acide ont donné $0^{gr},510$ d'acide carbonique et $0^{gr},128$ d'eau.

II. $0^{gr},319$ ont donné $0^{gr},527$ d'acide carbonique et $0^{gr},130$ d'eau.

III. $0^{gr},367$ ont donné $0^{gr},607$ d'acide carbonique et $0^{gr},155$ d'eau.

Ce qui fait en centièmes :

	I.	II.	III.	Calculé.
Carbone...	45,15	45,05	45,10	45,28
Hydrogène.	4,61	4,53	4,69	4,40

Cet acide est inodore ; sa saveur est nettement acide, ainsi que ses réactions colorées. Les sels auxquels il donne naissance sont anhydres et généralement peu solubles. Ils correspondent à l'hydrate

$$3C^4H^4O^2,H^2O.$$

On les prépare soit directement par l'acide et l'oxyde, soit par double décomposition.

Sel ammoniacal $3C^4H^3O^3(AzH^4),(AzH^4)^2O$. — Ce sel, qui s'obtient en dissolvant l'acide oxytétrique dans l'ammiaque et laissant la solution s'évaporer lentement, est très soluble dans l'eau. Il cristallise avec une grande facilité en prismes de quelques millimètres à $0^m,01$ de longueur, incolores et transparents. Ces prismes s'altèrent lentement, même en vase clos, en devenant opaques.

$0^{gr},356$ de ce sel, précipités par le chlorure de platine en excès, ont donné du chloroplatinate d'ammoniaque correspondant à $0^{gr},436$ de platine, ce qui fait en centièmes :

	Trouvé.	Calculé.
Platine.....	122,47	122,82

Sel d'argent $3C^4H^3AgO^3,Ag^2O$. — Quand on ajoute à une solution d'azotate d'argent une solution du sel précédent, il se forme un précipité gélatineux blanc qui devient rapidement cristallin, surtout à chaud. Ce sel est peu soluble même dans l'eau bouillante. Il est assez stable. La lumière le noircit cependant, bien qu'avec lenteur.

$0^{gr},342$ de ce sel ont donné après calcination un résidu de $0^{gr},216$ d'argent, soit 63,15 pour 100. La théorie exigerait 63,30.

Sel de potassium, probablement $3C^4H^3KO^3, K^2O$. — Ce sel est déliquescent dans une atmosphère d'une humidité ordinaire. Il se dessèche lentement, dans une atmosphère sèche, en une masse cristalline un peu visqueuse. Il n'a pas été analysé.

Sel de sodium $3C^4H^3NaO^3, Na^2O$. — Il se dépose, par évaporation spontanée de sa solution aqueuse, en longues aiguilles fragiles, très solubles dans l'eau, mais non déliquescentes.

$0^{gr},326$ de ce sel, calcinés, ont laissé un résidu de $0^{gr},201$ de carbonate de sodium, c'est-à-dire 61,65 pour 100 du poids du sel. Le calcul indique 61,91.

Sel de baryum $3C^4H^3baO^3, BaO$. — Ce sel est assez peu soluble dans l'eau. Il s'en dépose par évaporation lente en croûtes cristallines dures, formées de petits grains sphériques agglomérés.

$0^{gr},334$ de ce sel ont donné $0^{gr},208$ de carbonate de baryum, soit 62,27 pour 100 du poids du sel. Le calcul exigerait 62,23.

Sel de calcium $3C^4H^3, caO^3, CaO$. — C'est également un sel assez peu soluble dans l'eau, qui présente un aspect analogue à celui du composé précédent.

$0^{gr},351$ de ce sel ont donné $0^{gr},287$ de sulfate de calcium, soit 81,76 pour 100 du poids du sel. Le calcul exigerait 82,32.

Sel de plomb $3C^4H^3pbO^3, PbO$. — On obtient, quand on verse dans une solution d'azotate de plomb de l'oxytétrate d'ammoniaque, un précipité gélatineux qui s'agglomère rapidement en petites rosettes cristallines, surtout à chaud. Ce sel est à peine soluble dans l'eau.

$0^{gr},348$ de ce sel ont donné $0^{gr},314$ de sulfate de plomb, soit 90,22 pour 100 du poids du sel. Le calcul indique 90,47.

Sel de cuivre $3C^4H^3cuO^3, CuO$. — Une solution de

sulfate de cuivre, additionnée d'oxytétrate d'ammonium, laisse déposer un sel d'un beau bleu verdâtre cristallisé en rosettes formées d'aiguilles concentriques, sel qui est très peu soluble dans l'eau et présente la composition ci-dessus indiquée.

$0^{gr},347$ de ce sel ont donné $0^{gr},145$ d'oxyde de cuivre, soit 41,78 pour 100. Le calcul exigerait 42,13.

Le *perchlorure de fer* donne aussi avec l'oxytétrate d'ammonium un précipité gélatineux brun, qui est probablement un oxytétrate de ferricum.

Éthers et amides oxytétriques. — L'acide oxytétrique forme plusieurs éthers qui ne correspondent pas aux sels et des amides qui, au contraire, peuvent être considérés comme en dérivant directement.

On peut préparer ces composés en partant de l'acide oxytétrique. Ce corps est en effet éthérifié lentement par l'alcool à froid et rapidement, en tubes scellés, à la température de 150°. Il paraît se former dans ces circonstances un mélange de divers composés; aussi vaut-il mieux les préparer à l'aide du chlorure oxytétrique, qui donne lieu à des réactions plus régulières.

L'acide oxytétrique est attaqué avec énergie par le perchlorure de phosphore. Il se dégage en abondance de l'acide chlorhydrique et il se forme un liquide. Ce liquide, traité par l'eau froide et maintenue froide avec de la glace, se décompose d'abord rapidement en laissant déposer une huile qui s'altère elle-même, mais moins vite. On la sépare le plus promptement possible de l'eau qui la transforme en acide oxytétrique. Dans cette réaction, le perchlorure de phosphore agit conformément à l'équation

$$3C^4H^4O^3H^2O + 7PhCl^5 = 7PhCl^3O + 5HCl + 3C^4H^3Cl^3O,$$

Le chlorure $C^4H^3Cl^3O$ est trop altérable pour donner de bons chiffres à l'analyse; mais ses réactions et l'analogie

avec les homologues de l'acide oxytétrique montrent clairement que telle est bien sa formule. Ce chlorure est une huile très dense, incolore, assez mobile, qui ne bout pas sans altération et ne fixe le brome ni à froid ni vers 80°. A chaud, cet agent l'attaque, en donnant de l'acide bromhydrique. Il est facilement décomposé par l'eau, les alcalis, l'alcool, différant ainsi complètement du chlorure tétrylique pour se rapprocher des chlorures de radicaux d'acides.

Par l'agitation, l'alcool le dissout en s'échauffant un peu; puis survient, surtout si l'on chauffe légèrement ou si l'on n'a pas employé un trop grand excès d'alcool, une seconde réaction assez vive qui donne naissance à l'éther oxytétrique. On peut séparer cet éther par addition d'eau, qui le met en liberté sous forme d'une huile limpide. On lave cette huile avec une dissolution alcaline faible, puis avec de l'eau, et on la sèche au-dessus d'un vase contenant de l'acide sulfurique. Cet éther répond à la formule

$$C^4H^3O(OC^2H^3)^3,$$

établie par les analyses suivantes :

I. $0^{gr},332$ d'éther ont donné $0^{gr},790$ d'acide carbonique et $0^{gr},275$ d'eau.

II. $0^{gr},318$ ont donné $0^{gr},691$ d'acide carbonique et $0^{gr},260$ d'eau.

Ce qui donne en centièmes :

	I.	II.	Calculé.
Carbone.....	59,13	59,26	59,40
Hydrogène.....	9,20	9,08	8,90

C'est un liquide plus dense que l'eau, d'odeur faible aromatique, qui bout vers 225° en s'altérant. Les alcalis en régénèrent un oxytétrate. Abandonné longtemps avec de l'ammoniaque aqueuse, il fournit l'*amide*

$$C^{12}H^9O^5(AzH^2)^5,$$

qui correspond, non pas à l'éther, mais bien à l'acide oxytétrique. On a en effet :

$$3C^4H^3O^3(AzH^4), (AzH^4)^2O - 5H^2O = C^{12}H^9O^5(AzH^2)^5;$$

l'éther lui donne naissance par la réaction

$$3C^4H^3O(OC^2H^5)^3 + 2H^2O + 5AzH^3$$
$$= C^{12}H^9O^5(AzH^2)^5 + 9C^2H^6O.$$

L'amide se dépose, dans cette réaction, en partie à l'état solide. Une autre portion reste en solution et peut s'obtenir par évaporation. Mais on l'obtient plus aisément par l'action de l'ammoniaque aqueuse sur le chlorure. On a en effet

$$3C^4H^3OCl^5 + 2H^2O + 5AzH^3 = C^{12}H^9O^5(AzH^2)^5 + 9HCl.$$

Cette réaction est très violente et doit s'exécuter avec précaution en versant goutte à goutte le chlorure dans l'ammoniaque aqueuse. Par refroidissement de la solution l'amide se sépare en beaux cristaux. Ce qui reste dissous est purifié par cristallisations fractionnées du chlorhydrate d'ammoniaque formé en même temps. On termine la purification par une ou deux cristallisations dans l'eau bouillante. Cette amide se dépose de sa solution aqueuse en lamelles minces entrelacées de quelques millimètres de longueur et de largeur ou en amas fibreux compactes. Elle est très soluble dans l'eau bouillante, peu soluble dans l'eau froide, insoluble dans l'éther. Elle fond sans altération à 177°–177°,5. Si l'on continue ensuite à la chauffer en élevant graduellement la température, elle noircit et dégage l'ammoniaque. Les alcalis la décomposent aisément en dégageant de l'ammoniaque et donnant naissance à un oxytétrate.

Elle a donné à l'analyse les chiffres suivants :

I. $0^{gr},372$ d'amide ont donné $0^{gr},083$ d'azote.
II. $0^{gr},305$ ont donné $0^{gr},068$ d'azote.

III. $0^{gr},418$ ont donné $0^{gr},093$ d'azote.

IV. $0^{gr},380$ ont donné $0^{gr},637$ d'acide carbonique et $0^{gr},212$ d'eau.

V. $0^{gr},367$ ont donné $0^{gr},616$ d'acide carbonique et $0^{gr},208$ d'eau.

Ce qui fait en centièmes :

	I.	II.	III.	IV.	V.	Calculé.
Azote....	22,31	22,29	22,24	»	»	22,36
Hydrogène	»	»	»	6,19	6,29	6,07
Carbone..	»	»	»	45,71	45,77	46,00

J'ai dit plus haut que l'éther oxytétrique prenait naissance par suite de deux réactions consécutives; on peut établir qu'il en est bien ainsi et que ces deux réactions s'expriment par les formules

$$C^4H^3OCl^3 + 2C^2H^6O = 2HCl + C^4H^3OCl(OC^2H^5)^2$$
$$C^4H^3OCl(OC^2H^5)^2 + C^2H^6O = HCl + C^4H^3O(OC^2H^5)^3.$$

Si, en effet, on dissout rapidement dans un grand excès d'alcool le chlorure oxytétrique de façon à éviter un échauffement notable et qu'on ajoute immédiatement de l'ammoniaque aqueuse en excès, on obtient un *éther amidé*

$$C^4H^3O(AzH^2)(OC^2H^5)^2$$

formé par la réaction

$$C^4H^3OCl(OC^2H^5)^2 + AzH^3 = HCl + C^4H^2O(AzH^3)(OC^2H^5)^2.$$

Cet éther amidé s'obtient, par évaporation spontanée de l'alcool, en lamelles brillantes, longues et flexibles, fusibles à 68°-69°. Elles sont fréquemment mêlées de lamelles d'amide, dont on les sépare par l'éther, dans lequel l'éther amidé se dissout avec facilité. L'éther les abandonne ensuite par évaporation. Ce composé ne bout pas sans décomposition. Il a donné à l'analyse les chiffres suivants :

I. $0^{gr},374$ ont donné $0^{gr},029$ d'azote.

II. $0^{gr},305$ ont donné $0^{gr},024$ d'azote.

III. $0^{gr},288$ ont donné $0^{gr},584$ d'acide carbonique et $0^{gr},231$ d'eau.

IV. $0^{gr},293$ ont donné $0^{gr},595$ d'acide carbonique et $0^{gr},232$ d'eau.

Ce qui fait en centièmes :

	I.	II.	III.	IV.	Calculé.
Azote.....	7,76	7,86	»	»	8,09
Carbone...	»	»	55,30	55,34	55,49
Hydrogène.	»	»	8,91	8,79	8,67

L'éther amidé se décompose par ébullition avec la potasse aqueuse en dégageant de l'ammoniaque, de l'alcool et régénérant un oxytétrate. Une longue ébullition avec l'eau paraît le décomposer conformément à l'équation

$$C^4H^3O(AzH^2)(OC^2H^5)^2 + H^2O = AzH^3 + C^4H^3O(OH)(OC^2H^5)^2.$$

Le nouvel éther $C^4H^3O(OH)(OC^2H^5)^2$ distille, avec la vapeur d'eau, sous forme d'une huile limpide plus dense que l'eau, d'odeur aromatique faible. Ce liquide, qui ne bout pas sans altération, a été lavé à l'eau, séché au-dessus de l'acide sulfurique et analysé.

Les chiffres trouvés sont assez éloignés de ceux qu'exigerait la théorie, pour un éther possédant la formule énoncée. Il faut observer néanmoins qu'il n'y a aucun moyen de purifier ce composé de l'acide oxytétrique qui a pu se former par l'action de l'humidité sur lui pendant la dessiccation.

L'acide oxytétrique additionne le *brome* en présence de l'eau et à l'aide d'une douce chaleur; mais le composé formé n'a été obtenu que sous forme de sirop, d'odeur de bromal, et n'a pas été examiné davantage.

La *potasse en fusion* décompose l'acide oxytétrique, dégage de l'hydrogène et donne naissance aux acides carbonique, formique, acétique et oxalique (?). Ce dernier

et l'acide formique en très faible proportion n'ont été reconnus qu'à l'aide de leurs réactions principales (réduction des sels de mercure, précipitation d'oxalate de calcium). L'acide acétique a été transformé en sel d'argent et analysé.

$0^{gr},227$ de sel ont donné $0^{gr},146$ d'argent, soit 64,31 pour 100. La théorie exigerait 64,67.

Avec le *permanganate de potasse* on obtient de même des acides carbonique et acétique. Avec l'*acide azotique* la réaction est assez lente si l'on opère avec de l'acide ordinaire; il se forme surtout de l'acide oxalique.

Acide hydroxytétrique $C^4H^6O^3$.

Les agents réducteurs donnent naissance, en présence de l'acide oxytétrique, à un composé intéressant, l'acide hydroxytétrique

$$C^4H^6O^3,$$

d'après la réaction

$$3C^4H^4O^3,H^2O + 3H^2 = H^2O + 3C^4H^6O^3.$$

Pour préparer ce corps, on verse sur du zinc grenaillé mêlé d'acide oxytétrique de l'acide sulfurique étendu d'eau. L'acide organique se dissout peu à peu. Quand il a disparu tout entier, on prolonge la réaction pendant encore une heure environ pour être assuré d'une réduction complète, puis on sépare l'excès de zinc, acidulé par l'acide sulfurique étendu et extrait par l'éther exempt d'alcool à cinq ou six reprises au moins. Les liqueurs éthérées réunies sont distillées d'abord, puis évaporées à l'air libre. L'acide qui se dépose en masses cristallines est recristallisé deux ou trois fois dans l'eau ou l'éther et est alors parfaitement pur.

I. $0^{gr},347$ ont donné $0^{gr},597$ d'acide carbonique et $0^{gr},188$ d'eau.

II. $0^{gr},331$ ont donné $0^{gr},565$ d'acide carbonique et $0^{gr},173$ d'eau.

III. $0^{gr},268$ ont donné $0^{gr},480$ d'acide carbonique et $0^{gr},143$ d'eau.

Ce qui fait en centièmes :

	I.	II.	III.	Calculé.
Carbone.....	46,92	46,55	46,81	47,05
Hydrogène....	5,99	5,80	5,88	5,88

Ce composé, qui est d'une extrême solubilité dans l'eau, l'alcool et l'éther, se présente en masses cristallines transparentes sans faces nettes. Il fond sans s'altérer à 110° et ne bout pas sans décomposition. Il commence par brunir et se décompose enfin en majeure partie. Il est fortement acide et donne des sels qui répondent à la formule

$$C^4H^5MO^3 + C^4H^4M^2O^3,$$

dans laquelle M représente Na, Ag, $\frac{1}{2}$ Ba, $\frac{1}{2}$ Ca, etc. On les obtient soit en saturant l'acide par une base, soit par double décomposition. Ils sont en général solubles et anhydres.

Le *sel ammoniacal* $C^4H^5(AzH^4)O^3, C^4H^4(AzH^4)^2O^3$ n'a pas été analysé; sa composition résulte de celle des sels auxquels il donne naissance par double décomposition, la liqueur restant neutre. Il est fort soluble dans l'eau et forme par évaporation spontanée des arborescences sur les parois du cristallisoir.

Le *sel d'argent* $C^4H^5AgO^3, C^4H^4Ag^2O^3$ s'obtient par double décomposition au moyen du sel précédent. C'est un corps blanc, amorphe, insoluble dans l'eau même bouillante. Il est assez stable et ne noircit qu'à la longue à la lumière.

$0^{gr},285$ de ce sel ont donné $0^{gr},176$ d'argent, soit 61,75 pour 100. Le calcul indique 61,71.

Le *sel de baryum* est assez soluble dans l'eau ; il se dépose en masses microcristallines blanches qui semblent amorphes au premier abord. Sa composition

$$C^4 H^5 ba O^3, C^4 H^4 Ba O^3$$

est confirmée par l'analyse suivante :

$0^{gr},309$ du sel ont donné $0^{gr},223$ de carbonate de baryum, ce qui fait en centièmes 72,16. Le calcul donne 72,69.

Le *sel de calcium* $C^4H^5caO^3, C^4H^4CaO^3$ ressemble beaucoup à tous égards au composé précédent.

$0^{gr},333$ de ce corps ont donné $0^{gr},259$ de sulfate de calcium, ce qui donne 77,77 pour 100 en centièmes. La théorie exigerait 78,16.

I. $0^{gr},345$ ont donné $0^{gr},138$ d'oxyde de cuivre.

Le *sel de cuivre* $C^4H^5cuO^3, C^4H^4CuO^3$ s'obtient par double décomposition entre le sel ammoniacal et le sulfate de cuivre. Il forme une poudre amorphe d'un très beau bleu turquoise, insoluble dans l'eau.

I. $0^{gr},345$ ont donné $0^{gr},138$ d'oxyde de cuivre.

II. $0^{gr},327$ ont donné $0^{gr},386$ d'acide carbonique et $0^{gr},097$ d'eau.

III. $0^{gr},339$ ont donné $0^{gr},402$ d'acide carbonique et $0^{gr},101$ d'eau.

Ce qui fait en centièmes :

	I.	II.	III.	Calculé.
Oxyde de cuivre...	40,00	»	»	40,25
Carbone.....	»	32,19	32,34	32,60
Hydrogène.....	»	3,29	3,31	3,03

L'acide hydroxytétrique s'éthérifie par l'alcool vers 150°. L'éther formé, séparé par l'eau, forme une couche huileuse incolore, plus dense que l'eau, d'odeur aromatique faible. Le composé est très peu soluble dans l'eau. Le per-

chlorure de phosphore attaque l'acide hydroxytétrique avec énergie; le chlorure formé n'est pas volatil sans altération et se décompose au contact de l'eau en régénérant l'acide.

Acide oxypentique $C^{15}H^{20}O^{10} = 3C^5H^6O^3, H^2O$.

Ce composé se purifie par un procédé absolument identique à celui qui sert pour l'acide oxytétrique. A l'état de pureté et déposé de sa solution aqueuse bouillante, ou bien à l'état brut, il possède absolument le même aspect que ce dernier. Ce sont de petits amas sphériques d'aiguilles microscopiques qui forment des grains sablonneux ou des amas concrétionnés. On peut l'obtenir aussi à l'état de cristaux compactes, discernables à l'œil nu, par évaporation lente de sa solution alcoolique. Ce composé est un peu moins soluble dans l'eau froide ou bouillante que l'acide oxytétrique; par contre, il l'est davantage dans l'alcool et l'éther. Il est à peu près aussi insoluble que lui dans le chloroforme. Il fond à la température de 193° et ne bout qu'en se décomposant vers la même température que l'acide oxytétrique. On observe plus nettement encore qu'avec ce dernier les phénomènes qui ont déjà été décrits à cette occasion, c'est-à-dire la production d'eau et d'une huile qui s'unissent pour reproduire l'acide oxypentique; mais cette huile, l'acide oxypentique inaltéré et l'eau sont trop intimement mélangés pour qu'on puisse les séparer.

I. $0^{gr},291$ de cet acide ont donné $0^{gr},532$ d'acide carbonique et $0^{gr},150$ d'eau.

II. $0^{gr},313$ ont donné $0^{gr},573$ d'acide carbonique et $0^{gr},145$ d'eau.

En centièmes :

	I.	II.	Calculé.
Carbone.....	49,85	49,92	50,00
Hydrogène.....	5,15	5,14	5,00

L'acide oxypentique est assez énergique. Il donne des sels qui, analogues à ceux de l'acide oxytétrique, répondent à la formule générale

$$3\,C^5H^5MO^3,\ M^2O,$$

dans laquelle M est égal à Ag, Na, $\frac{1}{2}$Ba, etc. Tel est le *sel de baryum* $3\,C^5H^5BaO^3, BaO$, matière assez peu soluble dans l'eau et ne présentant à l'œil nu qu'un aspect amorphe.

$0^{gr},287$ de ce composé ont donné $0^{gr},202$ de carbonate de baryum, soit 70,38 pour 100. Le calcul indique 70,60.

On observe avec l'acide oxypentique des réactions semblables à celles que nous avons eu lieu de décrire pour l'acide oxytétrique relativement aux éthers et aux amides.

Ainsi, l'acide oxypentique s'éthérifie par l'alcool à 150°; mais on obtient mieux les éthers en traitant par l'alcool le chlorure préparé par le perchlorure de phosphore et l'acide oxypentique.

Le *chlorure* $C^5H^6OCl^3$ est moins altérable par l'eau que le chlorure oxytétrique; aussi ai-je pu doser le chlore.

$0^{gr},354$ de matière ont donné $0^{gr},810$ de chlorure d'argent, ce qui équivaut à 56,58 pour 100 de chlore. Le chiffre théorique est 56,49.

Ce composé est un liquide incolore, d'odeur un peu piquante, plus dense que l'eau, décomposable à froid par elle à la longue, un peu plus vite à chaud, en régénérant l'acide oxypentique. Traité par l'alcool, il donne très nettement naissance à deux réactions, dont j'ai décrit les analogues pour l'acide oxytétrique. On obtient finalement l'*éther*

$$C^5H^5O\,(OC^2H^5)^3,$$

liquide d'odeur aromatique faible, plus dense que l'eau, indistillable sans décomposition. Cet éther, ou mieux le

chlorure, soumis à l'action de l'ammoniaque aqueuse, fournit une *amide* très peu soluble dans l'eau froide,

$$C^{15}H^{15}O^{5}(AzH^{2})^{5},$$

mais très soluble dans l'eau bouillante et s'en déposant par refroidissement en larges lames nacrées d'un bel aspect. Cette amide, qui fond à 203°-204°, se décompose à une température plus élevée, en noircissant et dégageant de l'ammoniaque.

Soumis à l'analyse, l'éther a donné les chiffres suivants :

$0^{gr},289$ ont fourni $0^{gr},646$ d'acide carbonique et $0^{gr},247$ d'eau, soit en centièmes :

	Trouvé.	Calculé.
Carbone.....	60,97	61,11
Hydrogène.....	9,49	9,25

L'amide, soumise à l'analyse, fournit de même des chiffres satisfaisants :

I. $0^{gr},402$ ont donné $0^{gr},078$ d'azote.

II. $0^{gr},396$ ont donné $0^{gr},078$ d'azote.

III. $0^{gr},347$ ont donné $0^{gr},641$ d'acide carbonique et $0^{gr},222$ d'eau, ce qui, évalué en centièmes, fournit les chiffres suivants .

	I.	II.	III.	Calculé.
Azote	19,40	19,69	»	19,71
Carbone	»	»	50,38	50,70
Hydrogène	»	»	7,10	7,04

Le chlorure, dissous dans un excès d'alcool de manière à éviter tout échauffement, puis traité par l'ammoniaque aqueuse, donne naissance à un *éther amidé*

$$C^{5}H^{5}O(OC^{2}H^{5})^{2}(AzH^{2})$$

par un mécanisme de tout point analogue à celui qui donne le composé oxytétrylique correspondant :

$$C^{5}H^{5}OCl^{3} + 2C^{2}H^{6}O = 2HCl + C^{5}H^{5}OCl(OC^{2}H^{5})^{2},$$
$$C^{5}H^{5}OCl(OC^{2}H^{5})^{2} + AzH^{3} = HCl + C^{5}H^{5}O(OC^{2}H^{5})^{2}(AzH^{2}).$$

Ce composé se dépose, par refroidissement ou par évaporation spontanée de la solution alcoolique, en aiguilles de plusieurs centimètres de long, minces et fragiles, d'un éclat chatoyant. Ces cristaux fondent à 77°-77°,5 et se décomposent quand on essaye de les distiller. Ils sont assez solubles dans l'eau bouillante, peu dans l'eau froide, et très solubles dans l'éther.

I. $0^{gr},425$ ont donné $0^{gr},031$ d'azote.
II. $0^{gr},418$ ont donné $0^{gr},030$ d'azote.
III. $0^{gr},358$ ont donné $0^{gr},751$ de carbone et $0^{gr},292$ d'eau.
Ce qui donne en centièmes :

	I.	II.	III.	Calculé.
Azote	7,29	7,17	»	7,48
Carbone	»	»	57,39	57,75
Hydrogène...	»	»	9,11	9,09

Une longue ébullition avec l'eau décompose ce produit de la même manière que l'éther amidé oxytétrylique.

L'éther formé, très probablement

$$C^5H^5O(OC^2H^5)^2OH,$$

est un liquide limpide, incolore, d'odeur faible, qui ne distille pas sans décomposition.

Soumis à l'action de l'hydrogène naissant, l'acide oxypentique se transforme en acide *hydroxypentique*

$$C^5H^8O^3.$$

On le prépare en suivant le même procédé que pour l'acide hydroxytétrique, auquel il ressemble beaucoup. Il est comme lui, quoique un peu moins, très soluble dans l'eau, l'alcool, l'éther, et se dépose en masses cristallines indistinctes par évaporation de sa solution aqueuse ; on y discerne pourtant quelques facettes brillantes, ce qui n'a pas lieu pour son homologue inférieur. Ce composé fond à 94°-95°.

I. $0^{gr},340$ ont donné $0^{gr},642$ d'acide carbonique et $0^{gr},214$ d'eau.

II. $0^{gr},307$ ont donné $0^{gr},581$ d'acide carbonique et $0^{gr},195$ d'eau.

Ce qui fait en centièmes :

	I.	II.	Calculé.
Carbone.....	51,49	51,61	51,72
Hydrogène.....	6,99	7,05	6,89

Le sel d'argent de cet acide est une poudre blanche, amorphe, insoluble dans l'eau, qui présente la formule :

$$C^5H^7AgO^3, C^5H^6Ag^2O^3.$$

$0^{gr},259$ de ce sel ont donné $0^{gr},152$ d'argent, soit 58, 68 pour 100. Le calcul indique 58,59.

Quand on ajoute à de l'acide oxypentique placé sous l'eau du *brome* en petite quantité, ce dernier se fixe peu à peu, surtout avec l'aide d'une douce chaleur. Le composé formé cristallise à la longue quand on évapore la solution dans une atmosphère soigneusement desséchée. La masse, reprise par l'eau froide, abandonne de petites quantités d'un composé résineux et cristallise alors avec facilité par évaporation. Ce corps est extrêmement soluble dans l'eau et paraît fort altérable, surtout par la chaleur.

Acide oxyhexique $C^{18}H^{26}O^{10} = 3C^6H^8O^3, H^2O$.

Ce composé, préparé à l'aide de l'éther *acétylpropylacétique,* est isomère de l'acide isoxyhexique, dérivé de l'éther *acétylisopropylacétique.* A l'état brut, il offre le même aspect sablonneux que ses deux homologues inférieurs, mais à l'état de pureté il est assez différent. On peut employer d'ailleurs, pour sa purification, les procédés déjà décrits à l'occasion de l'acide oxytétrique ou, plus simplement, de nombreuses cristallisations dans l'eau.

Il présente l'aspect d'une poudre légère, formée de très petites lamelles, d'un éclat nacré. Il est très peu soluble dans l'eau froide, légèrement soluble dans le chloroforme, et très soluble dans l'alcool et l'éther. Il fond à 173°.

I. $0^{gr},310$ de matière ont donné $0^{gr},607$ d'acide carbonique et $0^{gr},181$ d'eau.

II. $0^{gr},342$ ont donné $0^{gr},670$ d'acide carbonique et $0^{gr},204$ d'eau.

Ce qui fait en centièmes :

	I.	II.	Théorie.
Carbone.....	53,40	53,42	53,72
Hydrogène.....	6,81	6,62	6,46

Les réactions le rapprochent entièrement de ses homologues. Ainsi, avec le perchlorure de phosphore, il donne naissance à un *chlorure*

$$C^6H^7Cl^3O,$$

que l'eau ne décompose pas sensiblement. L'alcool transforme ce chlorure en *éther*

$$C^6H^7O(OC^2H^5)^3,$$

et l'ammoniaque en une *amide*

$$C^{18}H^{21}O^5(AzH^2)^5,$$

fusible à 214°-215° en se décomposant lentement. Elle forme de belles lamelles nacrées.

$0^{gr},364$ de cette amide ont fourni $0^{gr},063$ d'azote, soit 17,30 pour 100 du poids du corps. Le chiffre théorique est 17,63.

Par l'action successive de l'alcool et de l'ammoniaque sur le chlorure, on obtient de même l'*éther amidé*

$$C^6H^7O(OC^2H^5)^2(AzH^2).$$

Ce corps présente absolument l'aspect de l'éther oxypen-

tique amidé. Il forme de longues aiguilles brillantes, fragiles, fusibles à 78°-79°, très peu solubles dans l'eau froide.

L'hydrogène naissant transforme l'acide oxyhexique en acide *hydroxyhexique*

$$C^6H^{10}O^3.$$

Ce composé fond à 92°-93° et cristallise de sa solution aqueuse bouillante en petits prismes courts et brillants, de consistance un peu cireuse. Il est beaucoup moins soluble dans l'eau froide que ses deux homologues inférieurs et très soluble dans l'alcool et l'éther.

I. $0^{gr},319$ ont donné $0^{gr},645$ d'acide carbonique et $0^{gr},224$ d'eau.

II. $0^{gr},287$ ont donné $0^{gr},582$ d'acide carbonique et $0^{gr},199$ d'eau.

En centièmes :

	I.	II.	Calculé.
Carbone.....	55,14	55,30	55,38
Hydrogène.....	7,80	7,70	7,69

Acide isoxyhexique $C^{18}H^{26}O^{10} = 3C^6H^8O^3,H^2O.$

Cet acide, isomère du précédent, se rapproche, au point de vue des propriétés physiques, de ses homologues inférieurs, dont il possède l'aspect au point de pouvoir s'y méprendre. Par une très lente évaporation de sa solution alcoolique, il se dépose en beaux cristaux clinorhombiques groupés comme l'albite.

Cet acide, qui est peu soluble dans l'eau froide, quoiqu'un peu plus que son isomère, est fort soluble dans l'alcool, l'éther et l'eau bouillante et insoluble dans le chloroforme. Il fond à 186°-187° et présente, quand on le distille, les mêmes phénomènes que ses deux homologues inférieurs.

I. $0^{gr},279$ ont donné $0^{gr},548$ d'acide carbonique et $0^{gr},168$ d'eau.

II. $0^{gr},290$ ont donné $0^{gr},569$ d'acide carbonique et $0^{gr},175$ d'eau.

Ce qui donne en centièmes, pour le carbone et l'hydrogène :

	I.	II.	Calculé.
Carbone.....	53,56	53,51	53,72
Hydrogène.....	6,71	6,70	6,46

L'*amide* de cet acide $C^{18}H^{21}O^{5}(AzH^{2})^{5}$ fond à 240° environ, en noircissant et dégageant de l'ammoniaque, tandis qu'une portion se sublime.

Elle se présente en cristaux lamelleux entrelacés.

$0^{gr},319$ ont donné $0^{gr},055$ d'azote, ce qui fait 17,55 pour 100 du poids de l'amide. Le chiffre théorique est 17,63.

L'*éther amidé* $C^{6}H^{8}O(OC^{2}H^{5})^{2}(AzH^{2})$ fond à 94°-95° et cristallise, comme son isomère, en longues aiguilles d'un bel éclat, très fragiles, peu solubles dans l'eau froide, très solubles dans l'alcool et l'éther.

$0^{gr},423$ de cet acide ont fourni $0^{gr},028$ d'azote, ce qui donne en centièmes 6,61. Le calcul indique 6,96.

Acide hydroisoxyhexique $C^{6}H^{10}O^{3}$. — Il fond à 112°,5-113°, est peu soluble dans l'eau froide, très soluble dans l'alcool et l'éther, et se dépose de sa solution aqueuse bouillante en petits prismes incolores, très brillants, d'un aspect analogue à celui de l'acide hydroxyhexique.

I. $0^{gr},374$ ont donné $0^{gr},757$ d'acide carbonique et $0^{gr},262$ d'eau.

II. $0^{gr},327$ ont donné $0^{gr},663$ d'acide carbonique et $0^{gr},232$ d'eau.

Ce qui donne en centièmes :

	I.	II.	Calculé.
Carbone.....	55,20	55,29	55,38
Hydrogène....	7,78	7,84	7,69

L'acide isoxyhexique placé sous l'eau et traité par le brome donne une solution qui, par évaporation lente, laisse déposer de volumineux cristaux d'un composé bromé peu stable. C'est sans doute l'analogue du composé obtenu dans les mêmes circonstances avec l'acide oxypentique.

Acide oxyheptique $C^{21}H^{32}O^{10} = 3C^7H^{10}O^3, H^2O$.

Par son aspect, cet acide se rapproche beaucoup de l'acide oxyhexique. Il se présente comme lui à l'état de pureté en lamelles nacrées possédant l'éclat de l'argent. Les lamelles sont toutefois plus grandes que celles de l'acide oxyhexique. Ces cristaux sont très peu solubles dans l'eau froide; l'eau bouillante, l'alcool et l'éther les dissolvent par contre en abondance et sans difficulté. Le chloroforme les dissout aussi en faible quantité; aussi convient-il d'employer l'eau pour purifier ce composé. Il fond à 185°.

I. $0^{gr},338$ de cet acide ont donné $0^{gr},699$ d'acide carbonique et $0^{gr},223$ d'eau.

II. $0^{gr},267$ ont donné $0^{gr},554$ de gaz carbonique et $0^{gr},181$ d'eau.

En centièmes :

	I.	II.	Calculé.
Carbone.....	56,10	56,58	56,75
Hydrogène....	7,33	7,53	7,20

L'*amide oxyheptique* $C^{21}H^{27}O^5(AzH^2)^5$ a été préparé à l'aide du *chlorure*

$$C^7H^9OCl^3,$$

liquide incolore, plus dense que l'eau et inattaquable par elle à froid. L'amide forme des lamelles extrêmement peu solubles dans l'eau froide, fusibles à 250°-252° environ, en noircissant fortement et dégageant de l'ammoniaque.

$0^{gr},431$ d'amide ont donné $0^{gr},068$ d'azote, soit 15,77 pour 100. Le calcul exigerait 15,94.

L'*éther amidé* $C^7H^9O(OC^2H^5)^2(AzH^2)$ fond à 87° et se présente sous le même aspect que ses homologues, en longues aiguilles d'un bel éclat, à peine solubles dans l'eau froide.

L'*acide hydroxyheptique* $C^7H^{12}O^3$ fond à 103°-104° et cristallise de sa solution aqueuse bouillante en prismes brillants, très réfringents et bien formés. Ce composé, très soluble dans l'alcool et l'éther, ne l'est qu'en faible quantité dans l'eau froide.

$0^{gr},312$ de ce composé ont fourni $0^{gr},666$ de gaz carbonique et $0^{gr},242$ d'eau, soit en centièmes :

	Trouvé.	Calculé.
Carbone.....	58,21	58,33
Hydrogène.....	8,61	8,33

CONSTITUTION DES COMPOSÉS DU GROUPE TÉTRIQUE-OXYTÉTRIQUE.

En prétendant jeter quelque lumière sur la constitution des composés dont je viens d'esquisser l'histoire, je n'entends pas émettre d'opinion sur la nature véritable de la matière qui les constitue, ni même sur l'organisation de cette matière. Je prétends simplement relier ces corps à divers composés avoisinants par un symbole représentatif. On pourrait contester qu'il soit possible de réunir dans une seule formule la totalité des réactions que subit une combinaison ; mais le fait que de nombreux composés bien connus ont un symbole, une formule qui satisfait non seulement aux expériences connues, mais qui s'accorde aussi sans aucune difficulté avec celles que l'on découvre chaque jour, rend légitime la préoccupation de tenter le même essai pour une combinaison nouvelle. Il en serait encore

ainsi quand bien même il se trouverait, par une exception encore à découvrir, que le problème est impossible et que les notations en usage n'y peuvent suffire. L'importance d'un pareil symbole est, en effet, considérable. Il permet de relier à des combinaisons bien étudiées d'autres qui le sont moins, et suggère ainsi des rapprochements et des généralisations qui ne se seraient pas présentés autrement à l'esprit, en même temps que se trouvent écartées des vues trop étroites et des idées préconçues inexactes. De plus, la connaissance du composé dont on découvre ainsi le symbole s'en trouve immédiatement accrue ; on en déduit en effet fréquemment, et sans plus de recherches expérimentales, les propriétés reconnues fondamentales pour tel ou tel groupement symbolique semblable, et il ne reste plus qu'à les vérifier.

S'il est vrai que l'on n'a pas avancé, par cette représentation, d'un seul pas vers la connaissance de la constitution intime de la matière, on a contribué pourtant et incontestablement pour quelque chose à l'établissement d'une base qui peut et doit servir plus tard à en découvrir quelques traits.

Je vais faire quelques hypothèses pour arriver à l'établissement des formules dont il est question. Ce sont celles que l'on suppose toujours dans ce genre de recherches. Elles ont été justifiées dans un si grand nombre de cas que l'on doit les supposer toujours exactes ou démontrer, s'il y a lieu, qu'elles sont inapplicables :

1° Le carbone est tétratomique ;

2° L'oxygène est diatomique ;

3° L'hydrogène est monoatomique ;

4° Les réactions considérées sont régulières, c'est-à-dire elles consistent toutes en doubles échanges simples entre les atomicités des corps réagissants ; il n'y a pas, autrement dit, de transpositions entre les divers éléments d'une même combinaison pendant sa réaction sur une autre.

Cette dernière hypothèse est justifiée par la température relativement basse à laquelle se passent les réactions dont il s'agit et leur grande régularité. Il est d'ailleurs difficile de supposer autre chose dans les cas dont il va être question.

La ressemblance générale qui existe entre les différents composés permet d'abord d'affirmer que, si le symbole de l'un d'eux est connu, on pourra ensuite en déduire sans peine celui de chacun des autres. Nous sommes ainsi autorisés à étudier d'abord l'un de ces corps, le plus simple d'entre eux, l'acide tétrique.

En général, j'ai représenté cette combinaison par un premier symbole

$$3C^4H^4O^2, H^2O,$$

supposant ainsi qu'on devait la considérer comme résultant de l'union de trois radicaux

$$C^4H^4O^2$$

et de l'eau. Cette supposition me paraît assez justifiée pour n'y pas insister. Je rappellerai seulement l'existence des composés,

$$C^4H^4O^2, CuO,$$
$$2C^4H^4O^2, BaO,$$
$$3C^4H^4O^2, H^2O,$$
$$5C^4H^4O^2, 2BaO,$$
$$C^4H^4Cl^2O,$$

qui me paraissent la prouver surabondamment. $C^4H^4O^2$ est donc un radical tel que CrO^3, CuO^3, SO^3, SO^2, etc.; qu'il n'ait pas été isolé jusqu'ici est sans doute fâcheux, mais ne constitue pas plus un argument contre la supposition de son existence en combinaison avec différents oxydes que l'impossibilité d'isoler FeO^3 n'implique la négation de l'existence du radical

$$-O-(FeO^2)-O-$$

dans

$$FeO^4K^2 \text{ ou } FeO^4Ba.$$

C'est donc à l'examen de ce radical que nous allons nous appliquer, sans présupposer rien d'ailleurs sur son existence.

C'est un groupement partiel de la combinaison

$$C^{12}H^{14}O^7 = 3\,C^4H^4O^2, H^2O$$

que nous allons étudier à part, en commettant à la vérité, pour la commodité du langage, une certaine inexactitude, parce que nous pourrons la rectifier ensuite dès que nous le voudrons.

L'action du perchlorure de phosphore, qui transforme

$$C^4H^4O^2$$

en

$$C^4H^4Cl^2O,$$

nous montre que l'oxygène est tout entier uni au carbone.

En effet, si l'on supposait la présence du groupe

$$OH$$

dans $C^4H^4O^2$ (alors C^4H^3O,OH), son remplacement par Cl suivant l'action ordinaire de $PhCl^5$ sur les corps hydroxylés et l'addition immédiate de HCl pour former

$$C^4H^4Cl^2O,$$

il serait incompréhensible que l'acide chlorhydrique s'additionnât aussi facilement à

$$C^4H^3ClO$$

et aussi difficilement à l'acide tétrique, et qu'en outre on n'eût aucun signe de la présence de l'hydroxyle, qui est pourtant si facile à déceler. Ainsi traité par l'anhydride acétique, l'acide tétrique donne naissance à une huile et

à de l'acide acétique; cette huile, décomposable à la longue par l'eau avec formation d'acide tétrique, paraît, d'après le poids de ce dernier formé dans ces circonstances, répondre à la formule $C^4H^4O^2, (C^2H^3O)^2O$.

Nous admettrons donc que l'oxygène est tout entier fixé sur le carbone.

Le dédoublement par la potasse aqueuse en acides formique et propionique, c'est-à-dire en deux composés qui renferment tout l'oxygène dans les deux groupes carboxyles

$$HCO^2H \text{ et } CO^2H - CH^2 - CH^3,$$

nous montre ensuite que l'oxygène est non seulement tout entier fixé sur le carbone, mais encore sur 2 seulement des 4^{at} de carbone, c'est-à-dire qu'on est justifié à supposer l'existence de deux groupes carbonyles dans le radical

$$C^4H^4O^2.$$

On doit encore déduire de cette réaction que la chaîne des 3^{at} de carbone de l'acide propionique est aussi contenue dans le radical, qu'on peut dès lors formuler

$$H^4, CO, CO - C - C.$$

Remarquons maintenant que le groupement COH, caractéristique des aldéhydes, n'est certainement pas présent dans l'acide tétrique, qui ne possède aucune des réactions de ces corps, et nous pourrons conclure que l'hydrogène est tout entier fixé sur le carbone qui n'est pas oxydé, c'est-à-dire que $C^4H^4O^2$ renferme C^2H^4, soit à l'état de

$$-CH^2 - CH^2 -,$$

soit de

$$CH^3 - CH.$$

Au premier de ces groupements correspond pour $C^4H^4O^2$ la formule

$$(1) \quad \left\{ \begin{array}{l} CO - CO \\ | \quad\quad | \\ CH^2 - CH^2, \end{array} \right.$$

au second la formule

$$(2)\qquad \left\{\begin{array}{c} CO - CO \\ \diagdown\ \diagup \\ CH - CH^3. \end{array}\right.$$

Cette seconde formule doit être rejetée. Par addition de brome à un pareil corps, on doit en effet tomber sur l'un des deux composés

$$\begin{array}{c} CO\,Br - CH - CO\,Br \\ \quad\quad\ \ | \\ \quad\quad CH^3, \end{array}$$

$$CO\,Br - CO - CH\,Br - CH^3.$$

Ce sont deux bromures de radicaux d'acides, substances que l'eau décompose avec la plus grande énergie. Le produit formé effectivement ne la décompose pas même à la longue. La formule (1) reste donc seule possible. Il est remarquable que ce soit celle du *succinyle,* le radical de l'acide succinique.

L'acide tétrique, qui est alors un hydrate de succinyle, se représente par la formule

$$HO\,(C^4H^4O) - O - (C^4H^4O) - O - (C^4H^4O) - OH,$$

c'est-à-dire

$$\begin{array}{ccccccc} HO - C & - & O - C & - & O - C & - & OH \\ \diagup\ \diagdown & & \diagup\ \diagdown & & \diagup\ \diagdown & & \\ CH^2\ CO & & CH^2\ CO & & CH^2\ CO & & \\ \diagdown\ \diagup & & \diagdown\ \diagup & & \diagdown\ \diagup & & \\ CH^2 & & CH^2 & & CH^2. & & \end{array}$$

On ne trouve alors aucune difficulté à écrire la formule des tétrates divers. Au chlorure tétrylique correspond un symbole remarquable

$$\begin{array}{c} C\,Cl^2 - CO \\ \ |\quad\quad\ | \\ CH^2 - CH^2. \end{array}$$

Les produits d'addition du chlore et du brome avec

ce composé doivent donc être considérés comme des acétones substituées.

Le produit d'addition du brome à l'acide tétrique se représente très probablement par la formule

$$CH^2Br - CO - CO - CH^2Br,$$

qui est celle du bromacétyle.

Le dédoublement de l'acide tétrique en acides formique et acétique s'explique de même avec la plus grande facilité.

Les acides homologues, pentique, hexique, etc., nous apparaissent dès lors comme les dérivés méthylés, éthylés, etc., de l'acide tétrique.

Ainsi le radical pentique est le méthylsuccinyle ou pyrotartryle, radical de l'acide pyrotartrique fusible à 112°.

Le radical hexique est l'éthylsuccinyle; le radical isomère isohexique, le diméthylsuccinyle dissymétrique

$$\begin{array}{l} CO - CO \\ | \quad\quad | \\ CH^2 - C(CH^3)^2, \end{array}$$

d'après son origine (éther isopropylacétylacétique).

Le radical heptique est de même l'isopropylsuccinyle.

Ces affirmations se trouvent confirmées si l'on fait l'examen de la manière dont doivent se former ces composés. Ainsi, en partant de la méthylacétone monobromée, l'acide tétrique se forme comme il suit :

$$CH^3 - CO - CHBr - CH^3 + H^2O = \begin{array}{l} CO - CO \\ | \quad\quad | \\ CH^2 - CH^2. \end{array} + HBr + 2H^2$$

Si au lieu de la méthylacétone on a l'isopropylacétone, on aura

$$CH^3 - CO - CHBr - CH = (CH^3)^2 + HO = \begin{array}{l} CO - CO \\ | \quad\quad | \\ CH^2 - C = (CH^3)^2. \end{array} + HBr + 2H^2$$

En partant de la diméthylacétone dissymétrique

$$CH^3 - CO - CBr = (CH^3)^2$$

ou de toute autre acétone bisubstituée dans le même groupe méthyle, nous ne pourrions plus obtenir la même réaction, l'atome de carbone auquel est fixé le brome ne pouvant plus se transformer en carbonyle, puisqu'il est déjà lié à trois autres atomes de carbone. Cette induction a été vérifiée par expérience, ainsi que je l'ai dit plus haut : l'éther acétylméthyléthylacétique ne donnait aucun dérivé du groupe tétrique.

La seule difficulté que laissent subsister ces formules est l'impossibilité où je me suis trouvé d'hydrogéner ces composés, ce qui, d'après les analogies, semblerait devoir se faire aisément. On pourrait encore objecter l'impossibilité de transformer ces corps en dérivés succiniques par oxydation : à cela on peut répondre qu'il n'y a pas plus de raisons pour que le succinyle se transforme en acide succinique, qu'il n'y en a pour que l'éthyle ou le méthyle se transforme en alcool éthylique ou méthylique, acide acétique ou formique. Ces formules représentent des composés distincts et les rapprochements fondés sur une dissection particulière (si l'on me permet de m'exprimer ainsi) du symbole n'ont de valeur que celle que leur accorde le succès.

Le groupe *oxytétrique* nous apparaît maintenant comme étant dérivé du groupe tétrique par remplacement de 1^{at} d'hydrogène par un hydroxyle. Les réactions, du reste, s'harmonisent sans aucune difficulté avec cette conception.

Toutes les formules du groupe oxytétrique données ici comportent une isomérie de position qui saute aux yeux et qu'il n'est pas possible de fixer pour le moment. A chacune de ces formules doit donc être considérée comme adjointe la seconde formule isomérique correspondante.

A l'acide oxytétrique,

$$\begin{array}{ccccccc} HO-C-O-C-O-C-OH \\ \diagup\diagdown \quad \diagup\diagdown \quad \diagup\diagdown \\ CH^2CO \quad CH^2CO \quad CH^2CO \\ \diagdown\diagup \quad \diagdown\diagup \quad \diagdown\diagup \\ CHOH \quad CHOH \quad CHOH \end{array}$$

correspondent des sels dérivant du remplacement de H par un métal dans chaque hydroxyle, une amide dérivant du remplacement de OH par AzH^2 :

Un chlorure

$$\begin{array}{l} CCl^2-CO \\ \quad | \qquad\quad | \\ CH^2-CHCl; \end{array}$$

Un éther

$$\begin{array}{l} \quad // (OC^2H^5)^2 \\ C-CO \\ | \qquad | \\ CH^2-CH-(OC^2H^5); \end{array}$$

Un éther amidé

$$\begin{array}{l} \quad // (OC^2H^5) \\ C-CO \\ | \qquad | \\ CH^2-CH-(AzH^2); \end{array}$$

Un acide hydrogéné, l'acide hydroxytétrique,

$$\begin{array}{ccc} & CO & \\ \diagup & & \diagdown \\ CH,OH & & CH,OH. \\ \diagdown & & \diagup \\ & CH & \end{array}$$

L'acide oxytétrique est l'hydrate du *malyle,* le radical de l'acide malique ; ses homologues sont de même les hydrates des radicaux homologues du malyle par substitution à 1^at^ ou 2^at^ d'hydrogène de un ou deux radicaux éthyle, méthyle, etc.

On voit avec quelle facilité et quel accord parfait les formules coïncident dans ce dernier cas avec l'expérience.

Le groupe tétrique-oxytétrique est donc en réalité formé de dérivés du butylène normal inconnu

$$\begin{array}{c} CH^2 - CH^2 \\ | \qquad\quad | \\ CH^2 - CH^2. \end{array}$$

Il est curieux de remarquer combien souvent ces composés se comportent comme s'ils étaient des dérivés à double liaison de l'éthylène.

RELATION ENTRE LA CHALEUR DE DISSOLUTION ET LA CHALEUR DE DILUTION DANS LES DISSOLVANTS COMPLEXES;

PAR M. BERTHELOT.

Voici un nouveau théorème de Thermochimie, applicable à la mesure des chaleurs de dissolution d'une substance déterminée, dans une série de dissolvants complexes : formés, par exemple, par l'association d'un liquide, tel que l'eau, et d'un autre corps, tel qu'un acide, un alcali, un sel, un alcool, en proportions variables. Les liqueurs de ce genre se présentent souvent dans les applications. Supposons donc deux liqueurs de cette espèce, à une même température, et dissolvons au sein de chacune d'elles un troisième corps, pris sous un poids qui soit dans un rapport fixe avec la substance déjà mêlée avec l'eau. Je dis que :

« La différence entre les deux chaleurs de dissolution est égale à la différence entre les deux chaleurs de dilution, observables lorsqu'on ajoute à la liqueur concentrée, avant et après y avoir dissous le troisième corps, l'eau nécessaire pour l'amener à l'état de liqueur étendue : $D' - D = \Delta - \Delta'$. »

Ainsi, dissolvons un poids donné de chlorure cuivreux

dans une solution aqueuse d'acide chlorhydrique, ce qui dégage D; puis étendons la liqueur avec un poids d'eau déterminé, ce qui dégage Δ;

Ou bien étendons d'abord avec le même poids d'eau la même solution acide, ce qui dégage Δ'; puis dissolvons dans la liqueur diluée le poids donné de chlorure cuivreux, ce qui dégage D';

L'état initial et l'état final étant les mêmes, on aura :

$$D + \Delta = \Delta' + D'.$$

Il suffira dès lors de connaître la chaleur de dissolution d'un corps dans une première liqueur concentrée, puis les chaleurs de dilution, avant et après la dissolution du même corps, pour en déduire les chaleurs de dissolution de ce corps dans toute une série de liqueurs diversement étendues : données qu'il serait bien plus pénible, sinon impossible, d'obtenir directement. La précision des résultats dépend de la grandeur des différences $\Delta - \Delta'$.

SUR LA CHALEUR DE FORMATION DES COMPOSÉS CUIVREUX;

PAR M. BERTHELOT.

J'ai été conduit, dans le cours d'une autre recherche, à mesurer les chaleurs de formation du chlorure cuivreux et de l'iodure cuivreux. Cette étude est fort difficile; elle a déjà été entreprise par M. Thomsen. Mes résultats concordent avec les siens pour l'iodure cuivreux, mais ils s'en écartent notablement pour le chlorure cuivreux, et ils rendent douteux les nombres qu'il a obtenus pour le bromure et l'oxyde cuivreux. C'est pourquoi il me paraît nécessaire de les exposer avec quelque détail, afin de mon-

trer l'origine de la divergence. Je commencerai par le chlorure cuivreux.

I. — *Dissolution du chlorure cuivreux.*

1. J'ai mesuré la chaleur de dissolution de ce composé dans l'acide chlorhydrique et j'ai étudié sa solubilité dans le chlorure cuivrique, quantités qui jouent un rôle important dans la mesure de sa chaleur de formation.

2. *Chaleur de dissolution dans l'acide chlorhydrique.* — Je prends 400^{cc} à 500^{cc} d'acide chlorhydrique concentré, dont la densité, le titre et la chaleur spécifique sont connus ; j'y dissous environ 15^{gr} de chlorure cuivreux sec et pur, à 14° ; j'obtiens ainsi :

		Cal
Cu^2Cl ($98^{gr},9$) dissous dans $22(HCl + 5H^2O^2)$, absorbe.....		$-0,41$
Cu^2Cl ($98^{gr},9$) dissous dans $22(HCl + 5,5H^2O^2)$, absorbe.....		$-0,67$
Cu^2Cl ($98^{gr},9$) dissous dans $22(HCl + 12H^2O^2)$, absorbe.....		$-1,87$

On a trouvé sensiblement les mêmes nombres en doublant le poids du sel.

3. La variation rapide de la chaleur de dissolution que ces chiffres manifestent m'ayant frappé, j'ai cru devoir la poursuivre jusqu'aux liqueurs étendues, au degré où le sel commence à se précipiter. J'ai opéré par dilution, conformément au théorème de la Note précédente. J'ai trouvé :

$$Cu^2Cl \text{ dissous dans } 22(HCl + 66,4H^2O^2) \text{ absorbe } -4^{Cal},75.$$

Cette liqueur n'est pas stable ; elle commence à déposer presque aussitôt du chlorure cuivreux cristallisé, dont la proportion augmente peu à peu.

Avec une dilution double ($HCl + 128H^2O^2$), j'ai trouvé $-4,26$; mais ce nombre est trop faible, le sel étant précipité dès le début. Je regarde le nombre $-4,75$ lui-même comme une limite inférieure.

4. Ainsi le chlorure cuivreux, en se dissolvant dans l'acide chlorhydrique aqueux, absorbe d'autant plus de

chaleur que l'acide est plus étendu : la variation s'étend de — 0,4 à — 4,75.

5. Pour rendre compte de cette variation, on peut invoquer l'interprétation suivante. Le phénomène thermique observé est la résultante de divers effets de signes contraires :

1° Le chlorure cuivreux forme un composé défini avec une portion du dissolvant (1), ce qui dégage + A, quantité constante en principe.

2° Ce composé défini se dissout, ce qui absorbe — B, quantité à peu près constante, du moins en présence d'un grand excès de dissolvant.

3° Si le rapport entre l'eau et l'hydracide, dans le nouveau composé, n'est pas le même que dans le dissolvant primitif, les hydrates définis de l'hydracide que le dissolvant contenait devront éprouver une décomposition partielle, ce qui absorbera — C. Cette quantité varie d'ailleurs avec la nature des hydrates définis qui existent dans les solutions, suivant leur inégale concentration.

4° La portion d'hydrate, ainsi décomposée pour former le composé nouveau, lui donne naissance par suite de la substitution du chlorure cuivreux à un certain nombre d'équivalents d'eau de l'hydrate primitif d'hydracide ; il en résulte la mise en liberté de ces équivalents d'eau et, par suite, leur union immédiate avec les hydrates chlorhydriques non saturés subsistant dans la liqueur ; il se forme par là des hydrates plus avancés et même saturés, toutes les fois que la concentration initiale est telle que la formation de ceux-ci ne soit pas déjà complète (2) : cette combinaison nouvelle dégage K.

---

(1) Ce composé serait analogue aux chlorhydrates de certains chlorures métalliques, tels que les chlorures d'or, de platine, de mercure : chlorhydrates qui peuvent être isolés à l'état cristallisé dans le cas du mercure et de l'or, et qui renferment alors de l'eau de constitution.

(2) *Essai de Mécanique chimique*, t. I, p. 393, et t. II, p. 153.

La quantité K est nulle, lorsque les liqueurs primitives sont assez étendues pour que les hydrates saturés y soient complètement formés. Dans de telles liqueurs, la formation du nouveau composé cuivreux n'est possible que si sa chaleur de formation surpasse celle des hydrates dont il détermine la décomposition, pour un même état des corps antagonistes; tandis que, dans les liqueurs plus concentrées, l'union de l'eau avec les hydrates moins avancés concourt au phénomène.

On voit par là comment la solubilité du chlorure cuivreux dans une solution chlorhydrique dépend du titre acide des liqueurs et pourquoi elle devient presque nulle en présence d'un excès d'eau.

6. En résumé, la résultante thermique D de la dissolution du chlorure cuivreux dans l'acide chlorhydrique

$$D = A - B - C + K = (A + K) - (B + C)$$

est la somme algébrique de quatre quantités : savoir deux quantités positives, l'une constante, A, l'autre décroissante avec la dilution, K; deux quantités négatives, l'une, — B, presque constante lorsque la proportion du chlorure cuivreux est faible par rapport au dissolvant, l'autre, — C, qui croît en valeur absolue avec la dilution, sans cependant pouvoir passer une certaine limite.

On s'explique dès lors comment la valeur négative D va croissant en valeur absolue, à mesure que l'on opère avec des liqueurs chlorhydriques plus étendues, et jusqu'au terme où l'impossibilité de transformer l'hydrate de l'hydracide saturé d'eau en un composé défini du chlorure cuivreux s'oppose, d'une façon presque complète, à la dissolution même de ce chlorure.

Il m'a paru utile de développer cette analyse des phénomènes, afin de montrer combien il serait incorrect d'admettre pour les précipités et les corps normalement insolubles, ou presque insolubles, une chaleur de dissolution

définie et constante, sans tenir compte des réactions chimiques, souvent multiples, qui s'exercent pendant la dissolution.

II. — *Dissolution du chlorure cuivreux dans le chlorure cuivrique.*

1. On sait que le chlorure cuivreux se dissout dans les solutions concentrées des chlorures alcalins, aussi bien que dans l'acide chlorhydrique; mais cette solubilité cesse d'être appréciable, dès que les chlorures alcalins sont un peu étendus d'eau. J'ai trouvé qu'elle demeure notable pour les dissolutions, même étendues, de chlorure cuivrique.

Si l'on met du chlorure cuivreux en suspension dans une liqueur renfermant, par exemple, un équivalent (67^{gr}) de chlorure cuivrique par litre, ou même un demi-équivalent, cette liqueur, de bleue qu'elle était, devient verte, et elle conserve cette couleur, même après avoir été débarrassée, par la filtration, de l'excès du sel cuivreux en suspension. Elle renferme alors une dose notable de chlorure cuivreux en dissolution.

2. Le chlorure cuivreux dissous peut être dosé facilement à l'aide d'une solution titrée de permanganate de potasse (avec addition d'acide chlorhydrique). En effet, une ou deux gouttes de permanganate suffisent pour colorer d'une belle nuance violette très intense les solutions cuivriques exemptes de sel cuivreux; tandis que le permanganate versé dans une solution qui renferme du chlorure cuivreux se borne d'abord à transformer ce corps en chlorure cuivrique, en ramenant la liqueur à sa nuance bleue originelle. C'est seulement lorsque tout le chlorure cuivreux a été perchloruré, que la nuance violette se développe. Il est facile de titrer ainsi le chlorure cuivreux, en opérant sur des liqueurs très étendues.

3. J'ai obtenu vers 16° les résultats suivants :

$CuCl$ ($67^{gr} = 1^{lit}$) a dissous $4^{gr},7$ de Cu^2Cl, en absorbant : $-4^{Cal},3$.
$CuCl$ ($67^{gr} = 5^{lit}$) a dissous $3^{gr},1$ de Cu^2Cl.
$CuCl$ ($67^{gr} = 1^{lit}$) $+ \frac{1}{4} HCl$ ($36^{gr},5 = 1^{lit}$) a dissous $7^{gr},1$ de Cu^2Cl.
$CuCl$ ($67^{gr} = 4^{lit}$) $+ HCl$ ($36^{gr},5 = 1^{lit}$) a dissous $5^{gr},4$ de Cu^2Cl.

Il résulte de ces chiffres que le chlorure cuivreux est soluble dans les solutions de chlorure cuivrique.

Cette solubilité croît avec la concentration, comme il résulte des chiffres ci-dessus. On peut vérifier d'ailleurs que le chlorure cuivreux se dissout abondamment dans une solution très concentrée de chlorure cuivrique, en formant une liqueur brune. Cette liqueur, étendue d'eau, laisse précipiter immédiatement une grande partie du sel cuivreux.

La solution même qui contenait un équivalent de chlorure cuivrique par litre, étant étendue d'eau, laisse séparer un peu de sel cuivreux; ce qui est conforme aux chiffres donnés plus haut.

On remarquera encore que la solubilité du chlorure cuivreux dans le chlorure cuivrique est sensiblement accrue par la présence de l'acide chlorhydrique, pour une même dilution.

4. J'ai mesuré la variation thermique, opérée par la dissolution du chlorure cuivreux dans le chlorure cuivrique. Dans tous les cas, il y a abaissement de température; mais la variation est si petite pour la plupart des expériences, qu'elle ne peut servir de base à une évaluation précise de la chaleur de dissolution. J'ai donné seulement dans le Tableau ci-dessus le chiffre relatif à la solution qui renferme $CuCl$ $1^{éq}$ (67^{gr}) dans 1^{lit} de liqueur. Ce chiffre : $-4,3$, montre l'ordre de grandeur du phénomène, sinon sa valeur absolue. Il n'est pas fort éloigné de la chaleur de dissolution du chlorure cuivreux dans l'acide chlorhydrique étendu ($-4,7$).

5. Quelques mots encore sur la façon dont se compor-

tent les dissolutions du chlorure cuivreux dans le chlorure cuivrique, lorsqu'on les conserve au contact de l'air et sans précautions spéciales pour exclure l'action de l'oxygène.

A peine filtrées, ces dissolutions se troublent aussitôt, en déposant un précipité qui semble blanc en présence de la liqueur même, mais qui est, en réalité, verdâtre. Ce n'est pas du chlorure cuivreux, comme on pourrait le penser d'après les premières apparences. En effet, il résulte de l'absorption de l'oxygène de l'air ; il continue à se former, tant que la liqueur renferme du chlorure cuivreux, c'est-à-dire pendant plusieurs semaines. Le précipité même ne renferme pas de sel cuivreux; c'est un simple oxychlorure cuivrique, probablement identique avec l'atacamite : $CuCl, 3CuO, 4HO$.

Sa formation est si prompte, qu'elle constitue une *cause d'erreur très appréciable dans toute expérience calorimétrique où l'on emploie du chlorure cuivreux en suspension dans l'eau,* ou dans l'acide chlorhydrique, et où ce chlorure n'est pas instantanément transformé.

La formation du même composé est l'origine du trouble et du dépôt qui se manifestent souvent, soit immédiatement, soit après quelque temps, lorsqu'on dissout dans l'eau le chlorure cuivrique cristallisé, même de très belle apparence, que l'on trouve dans le commerce. Ce chlorure cuivrique contient très souvent un peu de chlorure cuivreux, qui se dissout d'abord, puis qui donne lieu à un précipité d'oxychlorure.

Il en est ainsi quand le dissolvant est constitué par l'eau pure. Mais les choses se passent autrement, lorsque la liqueur est rendue acide par l'acide chlorhydrique.

Dans une telle liqueur acide, qui renferme à la fois du chlorure cuivrique et du chlorure cuivreux, ce dernier absorbe également l'oxygène de l'air, mais sans former de précipité : le bioxyde de cuivre demeurant dissous par

l'acide. Le changement de composition des liqueurs ne s'accuse alors que par les dosages faits au moyen du permanganate, et par le changement lent de teinte des liqueurs, lesquelles reviennent peu à peu du vert au bleu; mais il n'en est pas moins réel et susceptible de troubler les mesures calorimétriques.

III. — *Chaleur de formation du chlorure cuivreux.*

1. Pour mesurer cette quantité, j'ai employé deux procédés distincts, l'un fondé sur l'emploi du bioxyde de baryum, l'autre sur celui de l'eau oxygénée : ces deux agents oxydants étant formés depuis l'oxygène, avec développement de quantités de chaleur exactement connues. Remarquons que la différence thermique entre la réaction de l'oxygène combiné qu'ils renferment et celle de l'oxygène libre n'est pas sujette à varier avec la nature des sels et des acides mis en présence, contrairement à ce qui arrive pour le chlore gazeux et pour le permanganate de potasse; aussi ces deux derniers agents d'oxydation ne fournissent-ils pas des données thermiques aussi exactes (*voir* p. 518).

1° *Par le bioxyde de baryum.* — Je prends un poids connu, soit $\frac{1}{20}$ d'équivalent, de bioxyde de baryum pur et anhydre, composé très bien défini [1], et je le dissous dans un demi-litre d'acide chlorhydrique étendu ($1^{éq} = 2^{lit}$) au sein du calorimètre; puis je dissous à son tour dans cette liqueur un poids strictement équivalent de protochlorure de cuivre pur, sec et pulvérulent. J'ai trouvé ainsi, à 16°,5,

$$BaO^2 \text{ anhydre} + 2\,HCl \text{ étendu} + Cu^2Cl \text{ sec}$$
$$= BaCl \text{ étendu} + 2\,CuCl \text{ étendu} + 2\,HO,$$
dégage..... $+44,01$

---

[1] *Annales de Chimie et de Physique,* 5e série, t. V, p. 209.

Cela posé, soient les systèmes

$$BaO \text{ anhydre} + O + H + Cl + \text{eau} + HCl \text{ étendu} + Cu^2Cl \text{ sec}$$

et

$$BaCl \text{ étendu} + 2CuCl \text{ étendu} + 2HO.$$

On passe de l'un à l'autre, en suivant deux cycles :

Premier cycle.

$BaO + O = BaO^2$, dégage [1]	+ 6,0
$H + Cl + \text{eau} = HCl$ étendu	+ 39,3
Réaction sur Cu^2Cl	+ 44,0
	+ 89,3

Second cycle.

BaO anhydre $+ HCl$ étendu	+ 27,8
$H + O = HO$	+ 34,5
$Cu^2Cl + Cl + \text{eau} = 2CuCl$ étendu	x
	$x + 62,3$

d'où l'on tire : $x = + 27,0$.

2° *Par l'eau oxygénée.* — On a pris soin d'introduire un contrôle dans ces expériences, en mesurant séparément la chaleur dégagée par la dissolution du bioxyde de baryum dans l'acide chlorhydrique et la chaleur développée consécutivement par la réaction du chlorure cuivreux. Cette dernière quantité a été trouvée égale à + 33,0. Elle répond à la réaction de l'eau oxygénée :

$$HO^2 \text{ étendue} + HCl \text{ étendu} + Cu^2Cl \text{ sec} = 2CuCl \text{ étendu} + 2HO.$$

Premier cycle.

$HO + O = HO^2$ étendu, absorbe	— 10,8 [1]
$H + Cl + \text{eau} = HCl$ étendu	+ 39,3
Réaction sur Cu^2Cl	+ 33,0
	+ 61,5

[1] Voir *loc. cit.*, p. 214.

Second cycle.

$H + O = HO$	$+ 34,5$
$Cu^2Cl + Cl + \text{eau} = 2\,CuCl$ étendu ...	x
	$x + 34,5$

d'où l'on tire : $x = + 27,0$; valeur qui concorde avec la précédente.

2. Telle est la quantité de chaleur dégagée par $1^{éq}$ de chlorure cuivreux ($98^{gr},5$) transformé par le chlore gazeux en $2^{éq}$ de chlorure cuivrique (134^{gr}) dissous.

Si l'on admet [1] que la formation de ces deux équivalents d'acide cuivrique dissous, depuis leurs éléments, a dégagé $+ 62,6$, on trouve que celle du chlorure cuivreux anhydre

$$Cu^2 + Cl = Cu^2Cl \text{ anhydre, dégage : } + 35,6.$$

Voilà le nombre que j'adopterai.

---

[1] On arrive à ces résultats d'après les données suivantes :

Premier cycle.

$Cu + O = CuO$ hydraté	$+ 19,0$
$H + Cl + \text{eau} = HCl$ étendu	$+ 30,3$
$CuO + HCl$ ét. $= CuCl$ diss.	$+ 7,5$
	$+ 65,8$

Second cycle.

$Cu + Cl + \text{eau} + CuCl$ diss. ...	y
$H + O = HO$	$+ 34,5$
	$y + 35,5$

d'où $y = + 31,3$: c'est la chaleur de formation du chlorure cuivrique dissous.

La chaleur de formation du bioxyde de cuivre admise ici ($+ 19,0$) se conclut des réactions suivantes : précipitation du sulfate de cuivre par le fer (Favre et Silbermann, Andrews, Thomsen) et décomposition des acides étendus par le fer (Thomsen), réactions qui paraissent assez nettes. D'autre part,

$$CuCl \text{ anhydre} + \text{eau} = CuCl \text{ dissous, dégage : } + 5,5 \text{ (Th.)},$$

d'où je tire

$$Cu + Cl = CuCl \text{ anhydre, dégage : } + 25,8.$$

Le deuxième équivalent de chlore, qui constitue le chlorure cuivrique sec en s'unissant avec le chlorure cuivreux,

$$Cu^2Cl + Cl = 2CuCl \text{ anhydre},$$

dégage seulement : $+ 16^{Cal}$.

Ces nombres vont en décroissant, comme il arrive souvent aux composés formés en proportions multiples (*Essai de Mécanique chimique,* t. I, p. 345, 367, 404 et suiv.)

3. Le nombre 35,6, par lequel nous représentons la chaleur de formation du chlorure cuivreux, d'après les expériences exposées plus haut, s'écarte de près d'un dixième de la valeur + 32,9 proposée par M. Thomsen pour la même formation (*Journal für praktische Chemie*, N. F. XII, p. 284; 1875). Il me paraît dès lors nécessaire de justifier de l'exactitude de mes résultats.

Or la cause de cette divergence est facile à concevoir, si l'on observe que le savant professeur danois a employé dans l'étude du chlorure cuivreux des méthodes calorimétriques fondées sur l'emploi de certaines réactions, dans lesquelles l'état initial et final des composés mis en œuvre est le plus souvent mal défini. C'est ce que je vais établir, en passant en revue ces méthodes.

1° Dans la plupart de ses essais, M. Thomsen s'est servi du protoxyde de cuivre hydraté, ce corps étant lui-même préparé en décomposant le chlorure cuivreux par la soude bouillante et en lavant le précipité jusqu'à l'absence de chlore (p. 277 de son Mémoire).

La constitution réelle d'un tel précipité n'est pas suffisamment connue pour servir de base à des mesures calorimétriques, car il n'a jamais été, je crois, l'objet d'analyses exactes. Il est particulièrement exposé à renfermer du bioxyde (ou plutôt des oxydes intermédiaires), préexistant (d'après Millon et Commaille), ou formé sous l'influence de l'air, influence à laquelle il n'est guère possible de soustraire complètement une semblable préparation.

Cette cause d'erreur porte spécialement sur la réaction de l'acide sulfurique étendu et du protoxyde de cuivre (p. 279), réaction qui transforme, d'après M. Thomsen, le protoxyde de cuivre en sulfate de bioxyde et cuivre métallique. Il est clair qu'elle tend à altérer la chaleur de formation du protoxyde, et par suite celle du chlorure cuivreux, qui s'en déduit.

Je ne crois pas d'ailleurs que personne ait vérifié si cette dernière réaction donne lieu à un dédoublement immédiat de l'oxyde cuivreux en sulfate de cuivre et cuivre métallique, dès la température ordinaire, circonstance qui laisse quelque doute dans l'esprit; enfin, l'influence thermique fort sensible de l'excès d'acide sulfurique employé sur le sulfate de cuivre formé a été négligée.

2° La même cause d'erreur rend inexactes les mesures faites par M. Thomsen, en traitant le protoxyde de cuivre par les hydracides, de façon à le changer en chlorure, bromure, iodure cuivreux (p. 278 du Mémoire cité). Cette cause d'erreur est d'autant plus sensible, dans le cas de l'acide chlorhydrique, que l'auteur emploie un excès d'oxyde cuivreux, et que la chaleur dégagée par un même poids de cuivre oxydé employé à former du chlorure cuivreux avec l'acide chlorhydrique et l'oxyde cuivreux est à peu près double de la chaleur dégagée pour la formation du chlorure cuivrique, au moyen du bioxyde de cuivre et du même acide.

Ajoutons encore que le chlorure cuivreux est très sensiblement soluble dans le chlorure cuivrique, comme il est dit plus haut : ce qui rend la définition de l'état final des produits et, par suite, le résultat du calcul encore moins certains au point de vue thermique.

3° Dans son Mémoire, M. Thomsen avait dit qu'il opérait la suroxydation du chlorure cuivreux par le permanganate de potasse, après avoir préparé le chlorure cuivreux dans une portion du calorimètre au moyen de l'oxyde

cuivreux et de l'acide chlorhydrique étendu (p. 280, ligne 20) ; c'est-à-dire que l'oxyde cuivreux aurait été le point de départ de ce groupe de mesures, au même titre qu'il avait été pris comme origine des précédentes. Depuis lors, à la suite des observations que j'avais faites sur ce point, l'auteur a déclaré qu'il y avait une faute d'impression dans son Mémoire, l'expérience ayant été faite en réalité avec du chlorure cuivreux mis en suspension dans l'acide chlorhydrique étendu. Les données de cette expérience spéciale ne seraient donc pas subordonnées à la pureté de l'oxyde cuivreux. Soit : mais alors elles deviennent sujettes à d'autres causes d'erreur, résultant d'un état initial aussi bien que d'un état final mal définis. Cela demande à être précisé, car bien des erreurs ont été commises en Thermochimie par l'application imparfaite ou l'oubli du principe général relatif à l'identité rigoureuse de l'état initial et de l'état final des produits mis en expérience.

Au début, le chlorure cuivreux, mis en suspension dans l'acide chlorhydrique, ne saurait être envisagé comme identique avec le chlorure cuivreux pur et solide, en raison de l'action dissolvante sensible de l'hydracide même étendu (*voir* le présent Volume, p. 507).

Cette action dissolvante, qui diminue avec la dilution, et l'oxydation rapide du chlorure cuivreux en présence de l'air (ce même Volume, p. 510) me paraissent être l'origine de la chaleur observée par M. Thomsen lorsqu'il a étendu la liqueur qui renfermait le chlorure cuivreux avec son volume d'eau : une partie du sel se sépare sans doute avec dégagement de chaleur (*voir* son Mémoire, p. 281). Mais il en reste une autre portion dissoute, portion qui n'est pas connue, et dont la chaleur de dissolution intervient pour une fraction ignorée.

En outre, ce qui est plus grave, les choses se passent dans l'expérience thermique de M. Thomsen tout autrement qu'il ne conviendrait, d'après l'hypothèse où le

chlorure cuivreux employé à l'origine se trouverait à la fin changé entièrement ou presque entièrement en chlorure cuivrique. En effet, l'équation théorique de la transformation que l'auteur voulait réaliser étant

$$Mn^2O^8K + 8HCl + 5Cu^2Cl = 2MnCl + KCl + 10CuCl + 8HO,$$

les poids de matière réellement employés par M. Thomsen ont été

$$Mn^2O^8K + 8,35\,HCl + 7,6\,Cu^2Cl.$$

Il en résulte qu'à la fin de son expérience l'état final n'est pas celui qu'il a supposé : un tiers ($2,6\,Cu^2Cl$) du chlorure cuivreux demeurait intact en présence d'un léger excès ($0,85\,HCl$) d'acide chlorhydrique et d'une proportion notable des chlorures manganeux, potassique et cuivrique contenus dans la liqueur. L'influence des deux premiers chlorures est négligeable pour cette dilution ; mais celle du chlorure cuivrique ne paraît pas l'être d'après les expériences que j'ai données à la page 508.

Elle l'est d'autant moins que le chlorure cuivreux, ainsi suspendu ou dissous en présence de l'eau et de l'air, absorbe très rapidement l'oxygène de l'air, non sans dégagement de chaleur, et en se changeant en oxychlorure, lequel est insoluble dans l'eau, mais soluble dans l'excès d'acide chlorhydrique (*voir* p. 510 du présent Mémoire).

On voit par cette discussion que l'état final de cet excès de chlorure cuivreux est aussi mal défini que l'état initial du même corps ; il l'est aussi peu que celui de l'oxyde cuivreux dans les autres expériences de l'auteur.

Une dernière cause d'erreur est inhérente à l'emploi du permanganate de potasse. D'une part, le nombre $+ 1^{Cal},45$, accepté par M. Thomsen pour l'excès de chaleur dégagé par chaque molécule de chlore, Cl^2, formée aux dépens du permanganate et de l'acide chlorhydrique, est subordonné aux nombres acceptés pour les chaleurs de formation de

l'eau, de l'acide chlorhydrique et du chlorure stannique, nombres qui diffèrent sensiblement suivant les expérimentateurs.

D'autre part, *la chaleur dégagée pendant les oxydations ou chlorurations effectuées au moyen du permanganate de potasse ne saurait, en général, être regardée comme égale à celle que développerait l'oxygène ou le chlore libre, accrue d'une quantité constante.* Elle varie, au contraire, entre des limites très étendues, suivant la nature des acides et des sels qui se trouvent dans les liqueurs, et elle doit être définie spécialement, pour chaque état final de la liqueur mise en œuvre : c'est ce que j'ai établi par des expériences très précises, publiées dans ce Recueil (5e série, t. V, p. 346, 354, etc.), expériences auxquelles il n'a été fait aucune réponse. Les procédés thermiques dans lesquels intervient le permanganate de potasse ne sauraient donc être acceptés sans contrôle, et il n'en faut pas davantage pour expliquer l'écart entre les nombres + 32,9 et + 35,6, relatifs à la chaleur de formation du chlorure cuivreux. On en rencontre du même ordre dans l'étude de la formation thermique des composés métalliques, toutes les fois qu'elle est conclue de réactions compliquées, ou appuyée sur des corps de pureté incertaine.

Il résulte encore de cette discussion que les chaleurs de formation du protoxyde de cuivre et du protobromure de cuivre ne sauraient être regardées comme exactement connues.

Quelque minutieuse que paraisse la discussion précédente, elle m'a paru indispensable, afin de bien préciser les règles auxquelles doit satisfaire toute détermination thermique rigoureuse.

IV. — *Chaleur de formation de l'iodure cuivreux.*

1. J'ai été heureux de constater, au contraire, que la chaleur de formation de l'iodure cuivreux, mesurée

par M. Thomsen en précipitant le sulfate de cuivre par l'iodure de potassium mêlé d'acide sulfureux, concorde avec celle que j'ai déterminée moi-même par deux procédés un peu différents, savoir : 1° en précipitant $2^{éq}$ de sulfate de cuivre par $2^{éq}$ d'iodure de potassium (M. Thomsen en avait employé un seul); 2° en précipitant le chlorure cuivrique par l'iodure de potassium. Tous calculs faits, j'ai trouvé

$$Cu^2 + I = Cu^2I \text{ précipité, dégage : } + 16,9.$$

M. Thomsen a donné + 16,3; nombre qui deviendrait + 16,5 en le calculant d'après les données que j'emploie. Entre 16,5 et 16,9, l'écart ne surpasse pas celui des limites d'erreur ordinaires. Je crois donc inutile d'entrer dans les détails.

2. En exécutant ces essais, j'ai observé que la réaction thermique de l'iodure de potassium dissous sur le sulfate de cuivre et sur le chlorure de cuivre dissous, sans addition d'autre substance, donne lieu à des résultats sensiblement différents de ceux qui répondraient à une précipitation pure et simple d'iodure cuivreux, mêlé d'iode en proportion équivalente et d'après l'équation

$$2SO^4Cu \text{ dissous} + 2KI \text{ dissous} = 2SO^4K \text{ dissous} + Cu^2I + I.$$

En effet, la réaction réelle a fourni, $1^{éq}$ de chaque sel étant dissous dans 2^{lit} de liqueur : $+ 3^{Cal},76$.

Avec le chlorure de cuivre et l'iodure de potassium,

$$2KI\,(1^{éq} = 2^{lit}) + 2CuCl\,(1^{éq} = 2^{lit}),$$

j'ai obtenu $+ 3^{Cal},80$.

Or la réaction thermique calculée

$$2KI \text{ dissous} + 2CuCl \text{ dissous} = 2KCl \text{ dissous} + Cu^2I + I$$

aurait dû fournir : $+ 6^{Cal},5$.

Il résulte de ces chiffres que la formation de l'iodure

cuivreux ne s'opère pas en totalité par le simple mélange des liqueurs. Le déficit sur la chaleur de formation de l'iodure cuivreux est égal à $3^{Cal},4$ avec le sulfate de cuivre; à $2^{Cal},7$ avec le chlorure de cuivre.

3. J'avais pensé d'abord que cet écart était attribuable simplement à la formation temporaire de quelque dose d'iodure cuivrique. M. Jorgensen, en effet, a constaté que ce sel peut se former à l'état dissous, lorsqu'on traite l'iodure cuivreux par une solution alcoolique d'iode, ce dernier étant employé en grand excès.

Toutefois, dans le cas de la double décomposition entre l'iodure de potassium et le chlorure ou le sulfate cuivrique, la réaction est moins simple et paraît donner lieu à quelque sel double, ou autre composé complexe mal connu. En effet, en opérant à équivalents égaux, il ne reste que des traces de cuivre, presque insensibles, en solution : la presque totalité du cuivre et de l'iode étant entraînée dans le précipité. Il faudrait donc que l'iodure cuivrique fût insoluble; ce qui paraît peu conforme aux analogies, aussi bien qu'aux observations précitées de M. Jorgensen.

4. Au lieu d'opérer en mêlant les liqueurs à équivalents égaux, on peut verser goutte à goutte la solution de chlorure cuivrique dans l'iodure de potassium. En employant des solutions renfermant $1^{éq}$ dissous dans 2^{lit} de liqueur et en versant le sel cuivrique dans l'iodure alcalin, j'ai observé que les premières gouttes donnaient lieu, au point où elles tombent, au précipité marron ordinaire; mais, si l'on agite aussitôt, ce précipité change de nature et se transforme en flocons bleu verdâtre, qui tombent peu à peu au fond de la liqueur redevenue incolore.

J'ai encore opéré avec une solution très concentrée d'iodure de potassium (renfermant parties égales d'eau et d'iodure). En y versant goutte à goutte le chlorure cuivrique, on voit le précipité formé d'abord se redissoudre

complètement. Mais dès qu'on augmente la dose, il se forme un précipité vert permanent, distinct de l'iodure cuivreux : il en est ainsi, du moins, tant que l'iodure de potassium demeure en grand excès.

Ces observations indiquent, je le répète, l'existence de certains sels doubles et composés complexes, distincts d'un simple iodure cuivrique.

SUR LA CHALEUR DE FORMATION DE L'HYDRATE DE CHLORAL;

PAR M. BERTHELOT.

1. L'hydrate de chloral, composé découvert il y a cinquante ans par M. Dumas, a pris dans ces dernières années une importance inattendue, non seulement par ses applications médicales, mais aussi par son rôle dans une question de pure doctrine. Les partisans de la théorie atomique ont pensé, peut-être à tort, qu'il importait à leurs opinions de nier l'existence même de ce composé sous la forme gazeuse. Je ne sais si cette conséquence est nécessaire, mais je vais apporter de nouvelles preuves pour établir que le chloral gazeux et l'eau gazeuse se combinent avec dégagement de chaleur et sans changer d'état.

2. Ce n'est pas que la combinaison s'opère immédiatement et sur la totalité des deux gaz composants mis en présence : j'ai déjà fait connaître des expériences établissant qu'il n'en est pas ainsi (1), c'est-à-dire que le choral gazeux mis en présence de l'eau constitue, dans les premiers moments, un système distinct de la vapeur d'hydrate de chloral (2). J'ai pensé qu'il y avait lieu de re-

(1) Ce Recueil, 5e série, t. XII, p. 545 et 550.

(2) On aurait pu déjà reconnaître la diversité d'état initiale des deux systèmes, d'après ce fait bien connu que l'odeur du chloral est tout à fait

chercher si la combinaison, même partielle et incomplète, de la vapeur d'eau et du chloral gazeux, telle qu'elle peut s'effectuer pendant un mélange de courte durée et sous la pression atmosphérique, dans un appareil suffisamment délicat, ne donnerait pas lieu à une élévation de température sensible au thermomètre.

Observons d'ailleurs que les expériences thermiques relatives à cette formation ne doivent pas être faites avec un appareil entouré de masses d'eau considérables, dont le contact, médiat ou immédiat, enlève toute sensibilité aux mesures et ne permet pas de constater les faibles variations de température d'une petite masse gazeuse placée dans son intérieur.

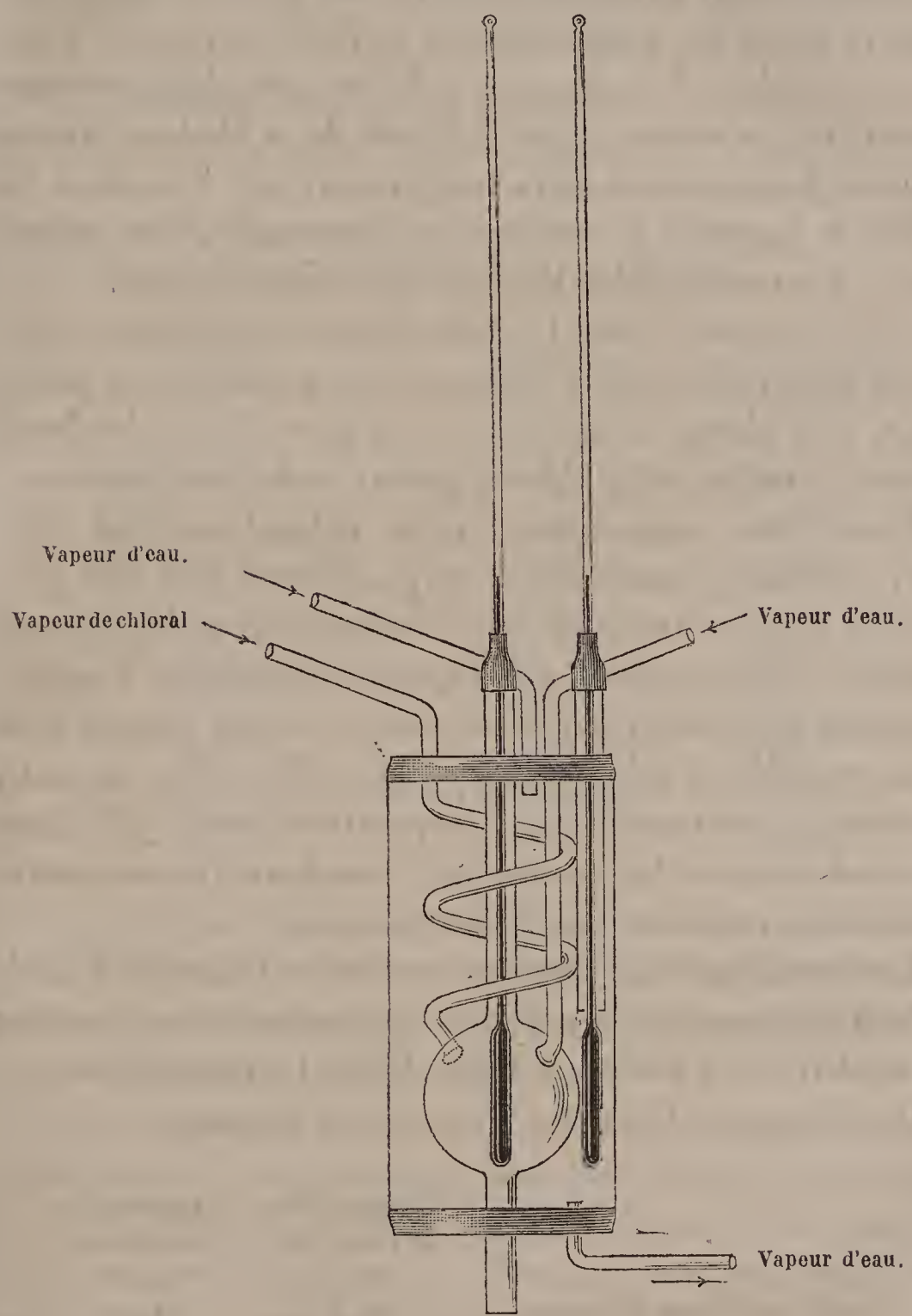
3. Voici l'appareil que j'ai employé. Il se compose d'une boule de verre mince, dont le diamètre égale $0^m,040$. Cette boule porte à sa partie inférieure une tubulure verticale, large de $0^m,012$, et par laquelle les vapeurs s'écoulent au dehors. A la partie supérieure de la boule se trouvent trois tubulures : l'une centrale et verticale, large de $0^m,008$, destinée à recevoir un thermomètre sensible et plongé dans le mélange gazeux ; à droite et à gauche, deux tubulures inclinées et se faisant vis-à-vis, dont l'une amène la vapeur d'eau, et l'autre, contournée en serpentin, la vapeur de chloral. Ce petit appareil est placé dans un cylindre de verre mince, qui l'enveloppe et qui est fermé en haut et en bas par deux bouchons horizontaux. Le bouchon supérieur porte cinq trous, dont trois traversés par les tubulures de la boule ; le quatrième porte un tube destiné à recevoir un thermomètre immergé dans la vapeur d'eau ;

---

distincte de celle de l'hydrate de chloral ; elle est bien plus irritante et suffocante. L'hydrate de chloral existe donc, comme gaz distinct du chloral, dans l'atmosphère. D'ailleurs, celle-ci renferme ordinairement bien plus de vapeur d'eau qu'il n'en faudrait pour changer en hydrate les traces de chloral anhydre que l'on y perçoit : ce qui prouve, par surcroît, que la combinaison n'est pas instantanée.

le cinquième amène un courant de vapeur d'eau, lequel circule autour de la boule, élève à 100° tout l'espace

Fig. 1.



Appareil pour démontrer la chaleur dégagée par l'union des vapeurs d'eau et de chloral.

intérieur du cylindre et s'échappe au dehors par un tube incliné, traversant le bouchon inférieur. La large tubulure verticale de la boule sort à côté et s'ouvre à $0^m,002$ ou

$0^m,003$ au-dessous d'une couche d'eau froide, placée dans un vase à précipité. L'appareil entier n'est guère plus gros que le poing; il est fort simple et facile à construire. Ses dimensions sont telles que *la masse des gaz qui réagissent dans la boule est comparable à celle de la vapeur d'eau qui circule dans l'enveloppe;* enfin les propriétés connues de cette même vapeur d'eau et le rôle de sa chaleur latente assurent la constance de la température de l'enceinte au milieu de laquelle la réaction va s'accomplir, bien mieux que ne pourrait le faire l'emploi d'un bain liquide.

Je vais donner le détail même de mes expériences, c'est-à-dire la marche de deux thermomètres semblables et juxtaposés, l'un plongé dans l'enceinte, l'autre dans la boule où s'opère le mélange du chloral gazeux et de l'eau gazeuse.

Mais disons auparavant que le chloral employé était pur; quelques grammes de ce corps, dissous dans une proportion d'eau convenable, puis mélangés avec de l'azotate d'argent, fournissaient une liqueur absolument limpide, au moins dans les premiers moments : ce qui prouve l'absence complète d'acide chlorhydrique libre. Par surcroît, le chloral a été rectifié à la température fixe de 98° (dans les conditions de la distillation). Les deux thermomètres avaient été étudiés et vérifiés avec soin.

Les deux liquides, chloral et eau, étaient chauffés à l'aide de becs de gaz munis de robinets, qui permettaient de régler les ébullitions à chaque instant. Voici les observations.

On fait passer la vapeur d'eau dans l'enceinte :

	Thermomètre de l'enceinte.	Thermomètre de la boule.
Après quelques minutes....	99°,8 (1)	99°,7
Après une nouvelle minute (première).....	99,8	99,7

(1) Pression atmosphérique, $0^m,758$; ce qui répond à 99°,9 comme point d'ébullition de l'eau.

On fait bouillir l'eau et le chloral, et l'on fait arriver les deux vapeurs simultanément dans la boule :

	Thermomètre de l'enceinte.	Thermomètre de la boule.
3e minute	99°,8	100°,1
4e »	100,0	100,3
5e »	100,1	103,0

On fait arriver un peu plus de vapeur d'eau :

	Thermomètre de l'enceinte.	Thermomètre de la boule.
6e minute	99°,7	100°,4
7e »	99,4	100,4
8e »	99,2	100,2
9e »	99,5	»
10e »	100,1	101,1
12e »	100,1	101,1
14e »	100,2	101,0
15e »	100,2	101,1
17e »	100,2	101,0

Ainsi, depuis l'instant où les vapeurs se sont rencontrées et pendant toute la durée de l'expérience, le thermomètre de la boule s'est maintenu à une température plus haute que le thermomètre de l'enceinte.

Ce qui a semblé plus décisif encore, c'est que la température de la boule a surpassé celle de l'ébullition de l'eau de 1° environ pendant près de dix minutes ; sans parler de la brusque élévation du début, qui pourrait être mise sur le compte de quelque cause accidentelle.

Le thermomètre de l'enceinte a même paru subir l'influence de la chaleur rayonnée par la boule juxtaposée, autant qu'il est permis de répondre de 0,1 à 0,2 dans ce genre d'essais.

Pendant ce temps, 25gr à 30gr de chloral ont distillé. L'hydrate de chloral résultant se dissolvait à mesure dans l'eau échauffée du vase inférieur, quelques gouttelettes même de chloral liquide non combiné descendant dans l'eau en nature avant de s'y dissoudre en totalité : ce qui prouve le caractère incomplet de la combinaison, quoique la distillation fût bien plus lente cette fois que dans mes anciens essais.

Mais, si l'on parvient à manifester l'élévation de température qui résulte de l'union du chloral gazeux et de l'eau gazeuse, en en réglant la proportion relative, comme je l'ai fait plus haut, je dois ajouter que cette opération est délicate et que rien n'est plus facile que d'observer dans la boule des températures égales ou inférieures à celles de l'enceinte : il suffit d'y faire arriver soit un excès de vapeur d'eau, ce qui égalise les températures, soit un excès de vapeur de chloral, ce qui abaisse la température intérieure. C'est ce que j'ai pris soin de vérifier, à dessein, en poursuivant l'expérience.

On fait arriver la vapeur d'eau en abondance :

	Thermomètre de l'enceinte.	Thermomètre de la boule.
18e minute.....	99°,8	99°,8

On fait arriver alors la vapeur de chloral en excès :

	Thermomètre de l'enceinte.	Thermomètre de la boule.
20e minute.....	99°,6	98°,4

Il serait donc facile d'obtenir des résultats négatifs, si l'on ne prenait pas un soin minutieux pour régler les proportions relatives des deux vapeurs introduites dans la boule.

On a fait alors la contre-épreuve, en ralentissant la vaporisation du chloral :

	Thermomètre de l'enceinte.	Thermomètre de la boule.
	°	°
21e minute.....	99,4	100,0
22e »	99,7	100,8
23e »	99,5	100,8
24e »	99,4	100,9
25e »	100,2	100,1

L'expérience a été poursuivie encore pendant dix minutes. Le thermomètre de la boule accusait toujours un excès sensible sur celui de l'enceinte. Cependant, la proportion du chloral diminuant, la vapeur d'eau finit par refluer jusque dans la cornue qui le renferme. On enlève alors cette cornue.

Comme dernier contrôle, on fait alors circuler la vapeur d'eau seule, ce qui fournit :

	Thermomètre de l'enceinte.	Thermomètre de la boule.
40e minute	100°,1	100°,1

au lieu de 99,9, observé sous la même pression : résultat qui accuse un léger déplacement du point 100 des instruments depuis l'époque, récente d'ailleurs, de sa détermination ; le fait est bien connu des physiciens. Mais, que l'on adopte la valeur initiale 99,9 ou la valeur finale 100,1, il n'en demeure pas moins acquis que, dans les conditions de l'expérience décrite plus haut, la température de l'espace où les deux vapeurs se sont rencontrées est demeurée supérieure, pendant plus de vingt-cinq minutes, de 1° environ à celle de l'enceinte ambiante et à la température même de la vapeur d'eau formée sous la pression normale.

Ce résultat est décisif : il prouve que le chloral gazeux et l'eau gazeuse, par leur mélange à 100°, dégagent de la chaleur.

Si ce résultat n'a pas été aperçu dans d'autres conditions, c'est à cause du défaut de sensibilité des appareils,

l'élévation de température produite étant très faible par les raisons suivantes : la combinaison, même totale, dégagerait peu de chaleur ; la combinaison est progressive et s'accomplit seulement sur une fraction des composants, même rigoureusement mélangés, étant donnée la courte durée du contact des gaz au sein de la boule, qu'ils traversent rapidement ; le mélange des gaz est fort imparfait dans ces conditions et leurs proportions relatives sont mal réglées, conditions dont la moindre exagération suffirait pour rendre les expériences négatives. On voit pourquoi celles-ci ont peu de valeur en pareille matière.

Le dégagement de chaleur étant peu considérable, il échappe aisément à l'observateur s'il ne se rend pas compte de la nécessité d'établir un rapport convenable entre la masse de la matière qui échauffe l'enceinte et la masse de la matière qui se combine dans l'espace intérieur. Il échapperait plus aisément encore si l'on opérait à basse pression, circonstance qui réduit proportionnellement la masse des vapeurs d'eau et de chloral contenues dans l'unité de volume et diminue d'autant la sensibilité de l'appareil. La réduction est d'autant plus grande, que la vitesse de la distillation est très faible, dans ces conditions, et le rapport entre les deux vapeurs incertain et mal réglé. La cristallisation de l'hydrate de chloral dans les récipients ne fournirait à cet égard qu'une preuve insuffisante ; car elle a lieu en présence d'un excès considérable de l'un ou de l'autre de ses composants, lesquels demeurent imbibés dans la masse solidifiée.

Ce n'est pas tout : en effet, la combinaison n'est pas instantanée, ce que j'ai établi par ailleurs ; or sa vitesse doit diminuer avec la raréfaction de la matière, conformément à mes recherches sur la formation des éthers dans l'état gazeux ([1]) ; la chaleur dégagée dans un temps donné, par

---

([1]) *Essai de Mécanique chimique*, t. II, p. 94.

un même poids de chloral et d'eau gazeux, traversant l'appareil est donc moindre, à basse pression.

Enfin, et c'est ici une cause d'erreur capitale, tout porte à croire que l'hydrate de chloral est dissocié, c'est-à-dire en partie décomposé vers 100°. *A mesure qu'on abaisse la pression, on se rapproche donc de la tension limite à laquelle il n'y aurait plus combinaison,* circonstance qui réduit encore, si même elle n'annule, la chaleur développée sous la pression normale.

La réunion de ces conditions défavorables, telles que : diminution de la masse des gaz réagissants, rapport incertain de leurs volumes, ralentissement de la réaction, enfin réduction considérable de la portion réellement combinée, doivent, à mon avis, faire écarter l'emploi d'une basse pression dans des expériences aussi délicates.

Disons quelques mots des objections faites à mon expérience. On a invoqué la surchauffe des liquides en ébullition, par suite d'un accroissement de pression dû à un débit insuffisant; mais cette insuffisance de débit n'est pas admissible dans des conditions où des tubes de $0^m,006$ à $0^m,007$ de diamètre intérieur débitent seulement 3^{cc} de vapeur par seconde, comme il résulte des nombres que j'ai publiés.

L'influence supposée des gouttelettes projetées à la surface du thermomètre pour en surélever la température ne saurait se produire davantage. En effet, d'une part, ces gouttelettes, s'il en existait, étaient changées en vapeur en traversant les serpentins; car la surface du thermomètre, parfaitement visible à travers les parois de verre de l'enceinte, ne laissait ruisseler aucun liquide, dans les conditions où j'opérais. D'autre part, la condensation partielle de l'hydrate de chloral liquide au sein de sa vapeur, si elle avait lieu, ne saurait avoir pour effet que d'abaisser la température du thermomètre jusqu'au point d'ébullition

de cet hydrate, c'est-à-dire vers 98°,5, loin de la suréchauffer au-dessus de 100°, d'après les lois physiques de la vaporisation.

Ce qui caractérise surtout mes expériences, comme l'a montré M. H. Sainte-Claire Deville, ce sont les variations alternatives de la température intérieure. Quand la vapeur d'eau domine, la température se rapproche du point d'ébullition de l'eau ; quand la vapeur de chloral est en excès, la température s'abaisse vers le point d'ébullition de cette substance. Mais, quand je fais croître la quantité de celle des deux vapeurs qui est devenue notoirement insuffisante, je passe par un maximum supérieur au point d'ébullition de celle des deux matières (l'eau) qui bout à la température la plus élevée.

C'est par là surtout que le résultat de mes essais est démonstratif. Il prouve, je le répète, que l'hydrate de chloral gazeux se forme avec dégagement de chaleur.

J'étais déjà parvenu à cette conclusion par une méthode inverse et qui ne démontre pas seulement l'existence du dégagement de chaleur, mais qui en fournit la mesure totale, parce qu'elle prend comme point de départ le composé tout formé ([1]). Il suffit de mesurer, d'une part, la chaleur dégagée lorsque l'hydrate de chloral gazeux se dissout dans une grande quantité d'eau et, d'autre part, lorsque le chloral anhydre gazeux et l'eau gazeuse, pris séparément, éprouvent la même transformation, l'état final étant identique et démontré tel.

La différence entre les deux résultats, évaluée par deux procédés distincts, a été trouvée, pour $165^{gr},5$ d'hydrate de chloral, comprise entre $+1,48$ et $+1,96$, le dernier nombre paraissant plus voisin de la réalité. Leur écart permet d'apprécier le degré de précision que l'on peut espérer de ce genre d'essais : précision limitée, car la gran-

---

([1]) *Annales de Chimie et de Physique*, 5e série, t. XII, p. 547.

deur des erreurs est ici absolue et non proportionnelle aux nombres observés; ce serait en méconnaître le caractère que les apprécier autrement.

Quoi qu'il en soit, tous les nombres obtenus sont positifs et ils expriment la chaleur dégagée, c'est-à-dire l'énergie perdue par la combinaison du chloral gazeux et de l'eau gazeuse. Le signe du phénomène qu'ils annoncent est confirmé par mes nouvelles expériences.

J'ai fourni le détail des justifications indispensables à leur contrôle, et il me paraît démontré, par les expériences qualitatives aussi bien que par les expériences quantitatives, que le chloral gazeux et l'eau gazeuse se combinent sous la pression atmosphérique avec dégagement de chaleur, pour former l'hydrate de chloral gazeux.

DIVERS APPAREILS DESTINÉS A FAIRE RÉAGIR DEUX GAZ AVEC FORMATION D'UN PRODUIT GAZEUX;

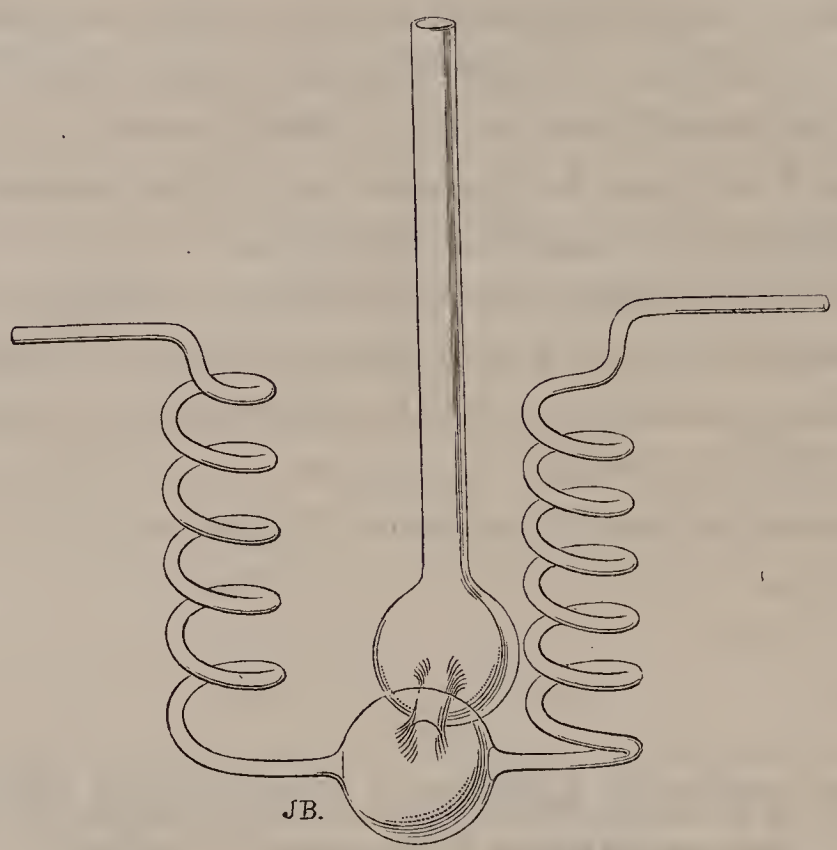
PAR M. BERTHELOT.

Il me semble utile de rappeler ici les divers appareils que j'ai employés à certaines époques pour faire réagir deux gaz, avec formation d'un produit gazeux; cela à une température fixe, différente de la température ordinaire.

1° Le premier et le plus ancien appareil de ce genre a été mis en œuvre dans mes expériences de 1853 sur l'essence de térébenthine, pour former le chlorhydrate de térébenthène gazeux à la température de 210°, maintenue par le moyen d'un bain d'huile. Il avait été exécuté par Fastré. Je l'ai retrouvé au Collège de France, dans les collections de mon collègue, M. Schützenberger, qui a hérité

du laboratoire de Balard, mon regretté maître, laboratoire que j'avais quitté en 1859. En voici le dessin :

Fig. 2.



Appareil pour former le chlorhydrate de térébenthène gazeux (1853).

2° Le second appareil en date est celui que j'ai inventé en 1864 pour constater la chaleur dégagée par la décomposition de l'acide formique gazeux vers 250°. Cet appareil est signalé dans les *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences* (t. LIX, p. 901), et figuré aux *Annales de Chimie et de Physique* (4e série, t. XIII, *Pl. I*). Je l'ai reproduit dans mon *Essai de Mécanique chimique* (t. I, p. 272). Il est construit d'après un principe théorique, fondamental dans cet ordre de mesures, et dont l'application a été souvent reproduite depuis dans les appareils du même genre usités dans les laboratoires : je veux parler de l'emploi d'une double enceinte gazeuse.

Un mois après cette publication (même Volume des *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, p. 1051), mon savant ami M. H. Sainte-Claire Deville

publiait son expérience classique sur la chaleur dégagée par la formation du chlorhydrate d'ammoniaque gazeux : il n'avait pas besoin de recourir à une double enceinte, parce que l'échauffement des gaz y était produit à l'aide d'une vapeur et non d'un bain liquide.

Les expériences de M. Wurtz sur le bromhydrate d'amylène sont postérieures d'un an et demi (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. LXII, p. 1186; 1866).

Si je donne de tels détails, c'est à cause d'une question relative à l'historique de ce genre d'appareils, soulevée dans ces derniers temps. L'exécution des premiers instruments de ce genre, d'abord sans enceinte, conformément au modèle que j'employais déjà en 1853 pour former le chlorhydrate de térébenthène gazeux, puis avec enceinte d'air, a été réalisée sous ma direction par M. Alvergniat; elle n'a pas dû être sans quelque utilité pour les appareils consécutifs.

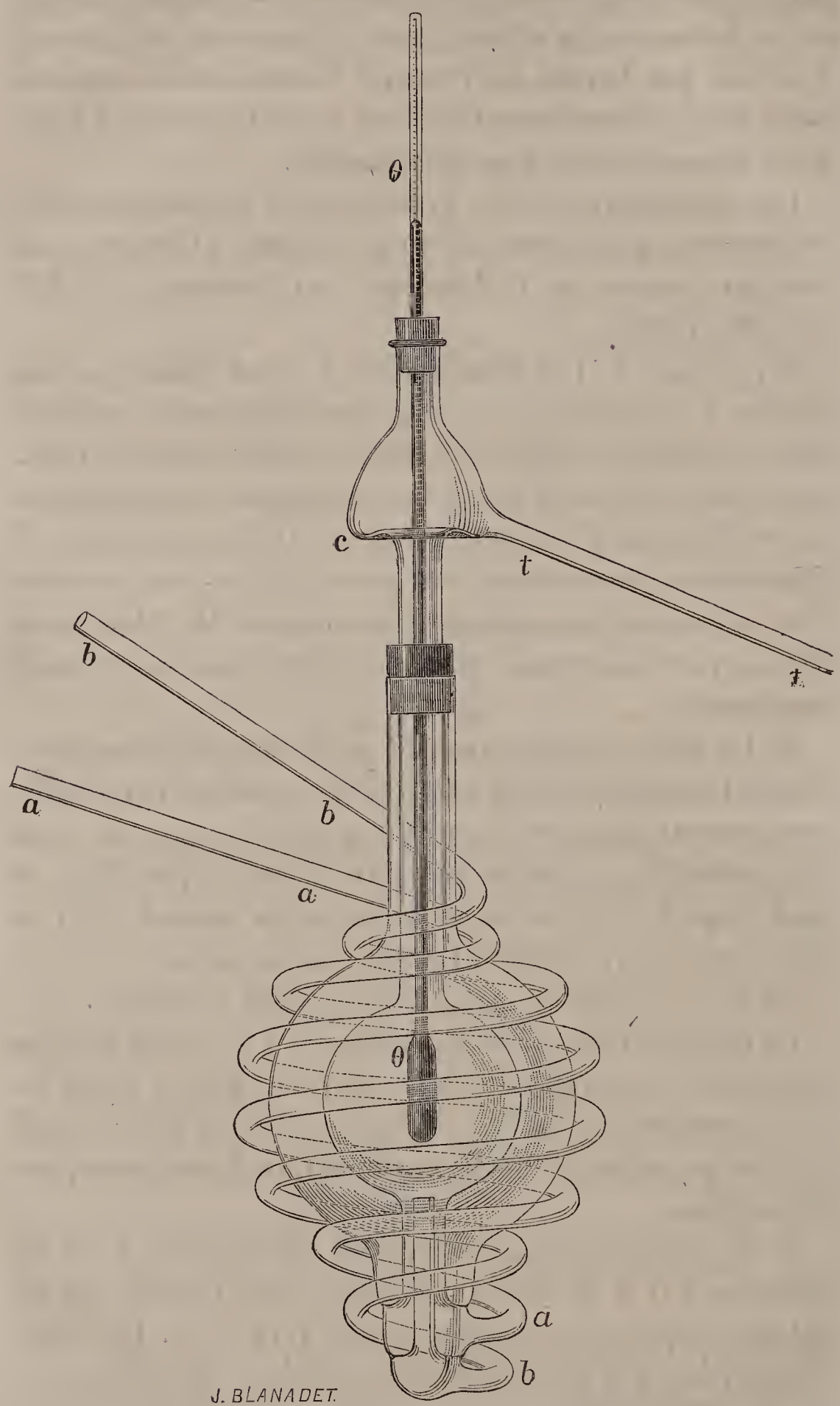
3° En effet, presque aussitôt après mes expériences sur l'acide formique, et dès 1864, je fis exécuter par l'habile constructeur dont je viens de rappeler le nom un appareil semblable, à double enceinte de verre sphérique, au fond duquel deux serpentins, enroulés autour de l'enceinte extérieure, amènent deux gaz distincts.

En voici le dessin (*fig.* 3. Voir la page suivante).

La construction en est fort délicate, à cause du système de soudures superposées qu'il contient. Elle a exigé l'adresse consommée de M. Alvergniat. Mais il est clair que le principe même de ces appareils dérive d'une conception scientifique.

Je fis avec cet appareil diverses expériences, pour rechercher s'il y a chaleur dégagée dans l'union du gaz chlorhydrique et de la vapeur d'eau vers 130°. Les expériences, dont j'ai le détail dans mes cahiers, indiquèrent en effet un faible dégagement, mais qui demeurait compris

Fig. 3.



Appareil pour faire réagir deux vapeurs (1864).

dans les limites d'erreur. C'est pourquoi je ne crus pas utile de les publier.

4° La dernière forme de mes appareils est celle qui est présentée à la page 523 du présent Volume. Elle fournit des indications plus délicates que les précédentes et elle est susceptible de certains perfectionnements, destinés à rendre l'instrument plus sensible encore, et que je ferai connaître dans quelque temps.

SUR LES TERRES DE LA SAMARSKITE;

PAR M. C. MARIGNAC.

En terminant l'exposition de mes recherches sur les terres de la gadolinite [1], j'annonçais mon intention de soumettre à un traitement analogue les terres de la samarskite de l'Amérique du Nord. Je viens exposer ici les résultats de la première partie de ce travail.

Je ne reviendrai pas sur les opérations préliminaires, quelque longues qu'elles aient été, qui consistaient à partager ces terres, en se fondant sur la décomposition partielle de leurs azotates par la chaleur, en une série de produits commençant par les plus riches en yttria, dont l'azotate est le plus stable, et finissant par les plus riches en erbine ou autres terres (ytterbine, etc.), dont les azotates se décomposent les premiers. Je n'aurais, en effet, qu'à répéter les détails que j'ai donnés dans le Mémoire cité plus haut.

Je dois dire cependant que j'ai regretté d'avoir consacré autant de temps à cette première séparation, qui ne m'a pas paru amener un résultat très utile. Dans la gado-

[1] *Archives*, t. LXI, p. 283; 1878.

linite, l'yttria et l'erbine dominent de beaucoup; or, ce sont les deux terres qui se séparent le mieux l'une de l'autre par ce traitement, en sorte que l'on n'obtient qu'une proportion relativement faible de produits intermédiaires. Dans la samarskite, au contraire, l'erbine est en faible quantité, tandis qu'il s'y trouve une proportion considérable d'autres terres qui se séparent fort peu les unes des autres par ce procédé.

Aussi, après avoir employé beaucoup de temps à partager les terres brutes de la samarskite en quatorze lots successifs, j'ai dû plus tard en réunir plusieurs par groupes pour un traitement ultérieur, parce qu'ils ne présentaient presque pas de différence.

Mais je me bornerai aujourd'hui à exposer les résultats de mes recherches sur la portion des terres dont les azotates résistent le plus à la décomposition, et dans laquelle, avec une grande partie de l'yttria, s'est concentré tout le didyme. On peut être certain que cette portion ne renferme ni erbine ni les autres bases à azotates peu stables (ytterbine, scandine, etc.).

Pour arriver à séparer autant que possible les uns des autres les divers oxydes de ce groupe, j'ai eu recours à la différence de leur solubilité dans une dissolution saturée de sulfate de potasse. Mais cette séparation, toujours fort incomplète, ne réussit qu'à la suite d'opérations excessivement longues et nombreuses.

On n'obtient aucun résultat utile si l'on se borne à précipiter les terres au moyen de la dissolution de sulfate de potasse et à épuiser le sulfate double qui s'est précipité par des additions successives du dissolvant. Il faut chaque fois redissoudre les terres et faire une nouvelle précipitation par le sulfate de potasse. Au début, lorsqu'il ne s'agit que d'obtenir une première série de produits de moins en moins solubles, on peut sans inconvénient dissoudre les terres dans l'acide chlorhydrique ou l'acide azotique et

ajouter à leur solution concentrée celle du sulfate de potasse. Mais, pour une longue série d'opérations, dans laquelle on a constamment à retraiter les produits intermédiaires, il faut pouvoir les classer de manière à réunir ceux qui offrent à peu près la même composition. On a pour cela deux caractères : la détermination de l'équivalent, et celle de la solubilité dans la solution de sulfate de potasse. La réunion de ces deux caractères est nécessaire, car on peut avoir avec le même équivalent des mélanges de terres très différents par leur nature, comme le fait reconnaître la différence de leur solubilité.

Or, lorsqu'on veut estimer la solubilité de chaque produit dans la solution de sulfate de potasse, on obtient des résultats assez discordants si l'expérience n'est pas faite toujours dans des conditions identiques, et je n'en ai obtenu de satisfaisants qu'en prenant toujours les terres à l'état de sulfates neutres. Cette condition amène quelques difficultés, à cause de la faible solubilité de ces sulfates. Le mieux est, après les avoir desséchés et réduits en poudre, de les broyer dans un mortier avec un mélange à parties égales d'eau et d'une solution saturée de sulfate de potasse. Ce mélange dissout ces sels beaucoup mieux que l'eau seule. La dissolution opérée, on ajoute, si cela est nécessaire, une nouvelle quantité de solution de sulfate de potasse, de manière à avoir le volume de dissolution que l'on a jugé le plus convenable pour produire une précipitation partielle, puis du sulfate de potasse en poudre très fine et en proportion un peu plus que suffisante pour saturer complètement la liqueur. Ce poids est calculé à raison de 12 à 15 pour 100 d'eau employée à la solution, plus un poids à peu près égal à celui du sulfate terreux soumis à ce traitement. La dissolution est facilitée en portant préalablement la liqueur à 30° ou 35° C. ; mais il convient de ne pas dépasser cette température. La précipitation du sulfate double n'a lieu qu'au bout d'un temps assez long

pour qu'on puisse facilement s'assurer qu'il reste une petite quantité de sulfate de potasse en poudre qui ne diminue plus par une agitation soutenue. Après quelques heures, la précipitation est complète et la liqueur éclaircie. Si le précipité est peu abondant, il s'est formé lentement et adhère aux parois du vase, en sorte qu'on peut décanter tout le liquide. Plus abondant, il se forme plus rapidement, n'est pas cohérent et doit être séparé par filtration. On le lave avec une petite quantité de solution saturée de sulfate de potasse.

On mesure le volume de la solution, puis on en précipite la terre par l'addition de potasse caustique jusqu'à réaction faiblement alcaline, à l'ébullition. Le précipité est lavé jusqu'à ce que l'eau de lavage ne se trouble plus par le chlorure de baryum, converti en oxalate par l'ébullition avec l'acide oxalique, lavé de nouveau, séché et calciné. Le poids de la terre ainsi obtenue, comparé au volume de la solution, fait connaître la solubilité de ce produit dans le sulfate de potasse. D'autre part, on le convertit en sulfate dont le poids fait connaître son équivalent. On a ainsi les deux éléments qui caractérisent ce produit et permettront de le classer avec d'autres provenant d'opérations analogues.

Quant au sulfate double qui a été précipité par cette première opération, s'il est formé essentiellement de terres très peu solubles dans le sulfate de potasse, on peut le redissoudre dans l'eau pure, puis en précipiter une nouvelle portion par l'addition d'une quantité suffisante de sulfate de potasse en poudre fine ; mais, s'il renferme encore beaucoup de terres très solubles, la quantité d'eau qui serait nécessaire pour le redissoudre serait trop considérable pour que la saturation de la solution par le sulfate de potasse y déterminât un précipité suffisant. Il faut dans ce cas le décomposer par l'ébullition avec la potasse caustique, laver le précipité, le convertir en oxalate pour

reproduire la terre par calcination et la transformer de nouveau en sulfate sur lequel on recommence la même série d'opérations.

La condition de n'opérer jamais ce traitement que sur les terres à l'état de sulfate le rend certainement beaucoup plus long; mais, outre l'avantage de donner des résultats plus réguliers, il a celui de n'introduire dans les liqueurs aucun acide étranger. Il en résulte qu'après chaque opération, après avoir décomposé soit la solution des sulfates doubles restés en dissolution, soit les sulfates doubles insolubles, par l'ébullition avec la potasse, la liqueur filtrée ne renferme que du sulfate de potasse avec des traces de potasse en excès. Il suffit donc d'aciduler ces liqueurs par quelques gouttes d'acide sulfurique et de les évaporer pour retrouver tout le sulfate de potasse, qui pourra servir pour les opérations suivantes. Il n'y a de consommé que la quantité de potasse équivalente aux terres soumises à ce traitement. On évite ainsi la consommation d'une énorme quantité de sulfate de potasse, dont on peut se faire une idée si j'ajoute que j'ai toujours poussé l'extraction des terres solubles dans le sulfate de potasse jusqu'à ce que la solution saturée de ce sel n'en retînt plus qu'un dix-millième, et dans bien des cas même jusqu'à un quarante-millième. L'avantage qui en résulte est surtout relatif à l'introduction d'impuretés qui pourraient provenir d'une masse si considérable du réactif employé.

Je dois ajouter encore une observation générale qui aurait quelque intérêt pour celui qui voudrait répéter ce procédé de séparation des terres de ce groupe et comparer ses résultats aux miens.

Ce n'est point par les premières séries des opérations que je viens de décrire qu'on peut avoir une idée exacte de la solubilité dans le sulfate de potasse des produits que l'on sépare ainsi successivement les uns des autres. En effet, la quantité de terre qui demeure en dissolution ne dépend qu'en partie de la solubilité propre de chacune

d'elles, mais beaucoup plus de la nature et de la quantité des autres terres moins solubles qui demeurent dans le précipité de sulfate double insoluble et y entraînent une proportion considérable de terres plus solubles.

Comme preuve de ce fait, je rapporterai les résultats de deux séries d'opérations, en mettant en regard les équivalents respectifs et les solubilités des produits successivement séparés les uns des autres. La première correspond, non au début de mon travail, car ce n'est que plus tard que j'ai reconnu l'utilité de déterminer ainsi ces deux éléments pour servir au classement des divers produits, mais à une époque où la séparation n'était encore que peu avancée. La seconde est prise au contraire vers la fin, lorsque je ne traitais plus que des terres déjà en grande partie séparées les unes des autres. Toutes deux portent d'ailleurs sur des mélanges de terres ayant un équivalent moyen d'environ 119.

Première série.

Solubilité [1].	Équivalent.
1 : 222	117,3
1 : 492	118,7
1 : 600	119,7
1 : 920	120
1 : 1050	119,4
1 : 1540	118,2
1 : 2780	117,8

Seconde série.

Solubilité.	Équivalent.
1 : 218	118,8
1 : 230	119,3
1 : 250	120
1 : 630	119,6
1 : 1500	117,7

[1] Je désigne ici par abréviation, sous ce terme de *solubilité*, le nombre de centimètres cubes de la solution saturée de sulfate de porasse qui tient en dissolution 1gr de terre.

Il est clair que le produit qui atteint l'équivalent maximum, environ 120, doit être toujours formé essentiellement de la même terre ou plutôt du même mélange de terres ; or on voit que sa solubilité s'élève progressivement de $\frac{1}{920}$ à $\frac{1}{250}$.

Elle est même en réalité bien plus grande encore, car à la fin, lorsque les précipitations par le sulfate de potasse ne séparent plus que des produits dont l'équivalent varie entre 120 et 120,5, ils se dissolvent dans 100^{vol} à 150^{vol} de solution.

Ces faits prouvent d'ailleurs qu'il ne serait possible d'évaluer exactement la solubilité de chaque terre dans le sulfate de potasse que si l'on parvenait à les obtenir dans un état parfait de pureté, ce qui n'est certainement pas encore le cas pour la plupart d'entre elles.

En appliquant cette méthode de séparation au mélange de terres qui a fait l'objet de ce travail, on constate, à mesure que l'on passe des terres les plus solubles aux moins solubles, les modifications suivantes.

Leur équivalent, voisin d'abord de celui de l'yttria (76), augmente d'abord graduellement pour atteindre un maximum d'environ 120 ; en même temps, la coloration des terres, d'abord d'un jaune pâle, devient de plus en plus orangée et foncée. Toutefois, le maximum d'intensité de la couleur correspond à des produits dont l'équivalent est compris entre 113 et 118. A partir de ce maximum, l'équivalent diminue lentement, mais régulièrement, jusqu'à 116 ou 115, en même temps que la coloration. Si l'on pousse cependant l'épuisement jusqu'à ce que la solution de sulfate de potasse ne retienne plus que $\frac{1}{40000}$ de terre, les dernières portions dissoutes reprennent une teinte un peu plus décidée et plus sombre ; en même temps, leur dissolution offre une coloration rosée indiquant la présence d'une proportion notable de didyme.

Par suite de ces observations générales, j'ai partagé la

terre brute soumise à ce traitement en quatre parties :

1° Terres solubles dans moins de 100^{vol} de solution de sulfate de potasse, et dont l'équivalent s'élève progressivement jusqu'à 119.

2° Terres solubles dans 100^{vol} à 200^{vol} de solution; leur équivalent varie entre 119 et 120. Leurs dissolutions, de même que celles du groupe précédent, ne présentent au spectroscope aucune raie d'absorption, du moins à la lumière du gaz.

3° Terres très peu solubles, dont l'équivalent va en diminuant de 119 à 115. Leurs dissolutions, examinées au spectroscope, offrent, faiblement d'abord, puis de plus en plus fortement, les raies d'absorption du didyme et du décipium.

4° Terres insolubles. Je dirai de suite que cette dernière partie est essentiellement formée d'oxyde de didyme. A l'état de pureté cet oxyde est absolument insoluble dans la solution de sulfate de potasse, mais il s'en dissout une proportion assez notable en présence des autres terres, en sorte que tous les sulfates doubles peu solubles en retiennent une certaine quantité. On peut en diminuer la proportion en répétant un grand nombre de fois ce traitement et en rejetant chaque fois les portions les moins solubles, mais on ne parvient pas à l'éliminer complètement. D'un autre côté, le sulfate double didymique retient toujours une petite quantité des autres terres, particulièrement la décipine dont le sulfate double est fort peu soluble.

J'ai déjà dit que j'avais poussé l'épuisement des sulfates peu solubles jusqu'à ce que la liqueur ne renfermât plus que $\frac{1}{40000}$ de terre ; malgré cela, l'oxyde de didyme n'était pas encore pur. Du reste, ces faits ayant été déjà signalés et étudiés par MM. Delafontaine et Lecoq de Boisbaudran, je ne m'y arrêterai pas davantage.

Je vais reprendre maintenant l'étude des trois groupes séparés par le traitement au sulfate de potasse.

I. — *Terres très solubles dans le sulfate de potasse.*

J'ai réuni dans ce groupe les terres solubles dans moins de 100 parties de solution de sulfate de potasse. Mais, en poursuivant sur elles le même traitement, on constate que la presque totalité se dissout dans moins de 30^{vol} de cette solution ; il ne reste plus qu'une quantité insignifiante de produits intermédiaires dont la moindre solubilité est due au mélange d'une faible proportion des terres du groupe suivant et qu'on peut laisser de côté.

Quant à la partie la plus soluble, le traitement par le sulfate de potasse ne permet pas de l'analyser, les terres qui la composent ne différant pas beaucoup au point de vue de leur solubilité dans ce réactif. Comme autre moyen de séparation, j'ai eu recours au procédé, recommandé par M. Delafontaine, fondé sur la différence de solubilité des formiates. Par l'emploi de cette méthode, je n'ai pu y constater que la présence de deux terres déjà connues, l'yttria et la terbine.

On peut employer pour l'application de cette méthode divers procédés ; il convient même de les varier suivant les circonstances.

Lorsqu'on a à traiter un mélange déjà riche en terbine (équivalent égal ou supérieur à 100), le meilleur moyen consiste à concentrer la dissolution du formiate par l'ébullition jusqu'à ce qu'il commence à s'en déposer une partie, puis à ajouter à la liqueur à peu près son volume d'alcool. Le formiate qui se dépose par le refroidissement est redissous dans l'eau et soumis de nouveau à ce traitement jusqu'à ce que l'équivalent de la partie dissoute et retirée par l'évaporation à siccité ne s'élève plus sensiblement. On parvient ainsi assez bien à éliminer l'yttria.

Lorsqu'il s'agit au contraire de terres riches en yttria, il vaut mieux évaporer à siccité toute la dissolution, réduire

les formiates desséchés en poudre très fine et les séparer en produits successifs par une ébullition de quelques minutes avec de petites quantités d'eau.

De toute façon, on n'arrive à une séparation satisfaisante qu'en répétant ces opérations sur tous les produits intermédiaires un très grand nombre de fois. Pour classer ces produits, afin de réunir pour les traiter ensemble tous ceux qui se rapprochent par leur composition, on est guidé par deux caractères : leur coloration (après calcination et grillage), qui s'accentue de plus en plus et devient d'un jaune orangé très foncé à mesure qu'on se rapproche de la terbine pure, et surtout leur équivalent. Celui-ci peut être déterminé d'une manière très facile et suffisamment approchée pour le but qu'on se propose par la conversion des formiates en oxydes par calcination. Le résultat est assez exact pour les formiates riches en yttria ; seulement il faut se mettre en garde contre l'extrême boursouflement qui accompagne leur décomposition si l'on n'a pas soin de procéder par une chaleur croissant très lentement. L'équivalent est en général trop faible pour les terres riches en terbine, soit que la dessiccation de leurs formiates soit moins complète, soit en raison d'une décrépitation qui se produit souvent et donne lieu à la projection d'une poussière extrêmement ténue.

Mais, si l'on parvient assez bien par ces traitements à séparer l'yttria de la terbine, il ne s'ensuit pas que l'on puisse considérer cette dernière comme pure. En effet, avec elle se concentrent les petites quantités de terres que le premier traitement par le sulfate de potasse avait laissées mélangées avec l'yttria et la terbine, et dont la plus grande partie se retrouve dans les sulfates doubles moins solubles.

Comme mon but était de m'assurer qu'il n'y avait pas dans ce groupe de terre intermédiaire entre l'yttria et la terbine, plutôt que d'obtenir celle-ci à l'état de pureté,

que d'ailleurs je n'en avais qu'une assez faible proportion et que je m'attends à la retrouver en beaucoup plus grande quantité dans les autres portions des terres de la samarskite dont les azotates se décomposent les premiers, je n'ai pas cherché à la purifier complètement. Je me suis borné à la soumettre à un seul traitement fondé sur ce fait que, de toutes les terres de ce groupe, la terbine est celle dont l'azotate se décompose le plus facilement par la chaleur.

En conséquence, toute cette terbine brute a été convertie en azotate et celui-ci, par une série de décompositions partielles, partagé en quatre parties qui ont présenté les équivalents successifs 117,7, 118,2, 118,8 et 119,9. Les deux premiers produits avaient une couleur d'un jaune orangé foncé; la couleur était bien moins intense pour le troisième et tout à fait pâle pour le quatrième. Ce dernier se rapprochait tout à fait de la terre dont je parlerai tout à l'heure, soluble dans 100 à 150 parties de sulfate de potasse. En outre, ces deux derniers produits donnaient au spectroscope quelques indices de la présence du didyme et de la décipine.

On voit que le produit le plus pur avait un équivalent (117,7) notablement plus élevé que celui que j'avais trouvé antérieurement (115) pour la terbine de la gadolinite. Il m'a semblé aussi que sa couleur était un peu moins foncée. Ces deux faits paraissent indiquer qu'elle renfermait encore une proportion notable de la terre suivante, dont l'équivalent est supérieur à 120.

Quant aux propriétés de la terbine, je n'ai qu'une observation à ajouter à ce que l'on sait déjà de cette terre. Je n'ai jamais réussi à l'obtenir parfaitement blanche, malgré la plus forte calcination au chalumeau à gaz [1]. Elle con-

[1] Je me sers pour ces calcinations du four de MM. Forquignon et Leclerc. La chaleur y est assez élevée pour qu'il me soit arrivé quelquefois de fondre le triangle en fil de platine, assez fort cependant, qui supportait le creuset.

serve encore après cela une faible teinte chamois, qui disparaît instantanément sous l'influence d'un courant d'hydrogène, et reparaît par la calcination à l'air. Je ne l'ai jamais vue reprendre dans ce dernier cas la couleur d'un jaune orange foncé qu'elle présente après une calcination modérée.

Ces changements de couleur ne sont accompagnés que de faibles variations de poids. La terre, qui présentait une très forte coloration après avoir été calcinée sur un bec Bunsen ordinaire, a perdu 0,56 pour 100 de son poids par la plus forte calcination au chalumeau, puis encore 0,03 dans un courant d'hydrogène. Par une nouvelle calcination à l'air, elle n'a repris que cette dernière fraction de son poids.

A l'occasion de la méthode que j'ai décrite pour la séparation de l'yttria et de la terbine, je crois devoir signaler quelques observations relatives à la solubilité des formiates des terres. Ces sels différant beaucoup les uns des autres sous ce rapport, je m'étais proposé de déterminer exactement leurs solubilités respectives, pensant que cette notion constituerait un caractère important pour leur distinction; mais j'ai rencontré des difficultés telles, que j'ai renoncé à cette étude, qui aurait exigé un trop long temps, sans avoir d'utilité pratique.

Cette solubilité en effet varie excessivement suivant les circonstances, en raison de la lenteur avec laquelle se dissolvent ces sels lorsqu'ils sont à l'état solide, de la facilité avec laquelle leurs dissolutions prennent un état de sursaturation et du temps pendant lequel cet état peut se maintenir. On rencontre là des faits analogues à ceux que j'ai signalés pour le sulfate de chaux [1].

Je citerai comme exemple les observations suivantes, relatives à la solubilité du formiate de didyme (oxyde de didyme pur de la cérite).

---

[1] *Archives*, t. XLVIII, p. 120 (1873).

Ce formiate, déposé par l'évaporation de sa dissolution par une ébullition rapide, réduit en poudre très fine et agité fréquemment avec de l'eau à la température ordinaire, a donné une solution dans laquelle le rapport des poids du sel et de l'eau a été :

Après un jour.....	1 : 700
» deux jours....	1 : 430
» dix jours....	1 : 320
» six mois.....	1 : 228

Un autre échantillon, obtenu par l'évaporation spontanée à froid, s'est dissous beaucoup plus rapidement : après deux jours, $\frac{1}{268}$, après sept jours, $\frac{1}{252}$.

En maintenant le sel dans l'eau au bain-marie, par conséquent sans ébullition, mais en agitant souvent, la solubilité a été de $\frac{1}{275}$ après vingt-quatre heures; après une journée d'ébullition, mais en évitant autant que possible une concentration de la liqueur, $\frac{1}{220}$; en opérant de même, mais avec une ébullition plus rapide déterminant une concentration, $\frac{1}{145}$.

Une dissolution faite à froid a été concentrée par évaporation lente à froid dans le vide jusqu'à ce qu'une petite partie du sel se fût déposée : l'eau mère retenait $\frac{1}{70}$ de sel; une autre partie concentrée de même, mais à une chaleur très modérée à l'air libre, $\frac{1}{72}$.

La solution sursaturée (bien qu'en présence d'une partie du sel cristallisé) obtenue dans les essais précédents, ayant été portée à l'ébullition, a donné lieu immédiatement à de violents soubresauts et à un abondant dépôt : elle retenait alors $\frac{1}{126}$ de sel.

Une autre partie de cette solution, sursaturée par la concentration, a été enfermée, avec le sel qui s'y était déposé, dans un flacon fermé, et l'on a déterminé à diverses reprises la proportion de sel demeurée en dissolution : on a trouvé le deuxième jour $\frac{1}{81}$, après dix jours $\frac{1}{126}$, après trois mois $\frac{1}{160}$.

La conclusion est que la solubilité normale du formiate de didyme est comprise entre $\frac{1}{160}$ et $\frac{1}{228}$, mais qu'il faudrait un grand nombre de mois pour la déterminer exactement.

Les formiates des autres terres m'ont paru soumis aux mêmes variations dans leur solubilité ; toutefois, elles sont moins considérables pour ceux qui sont plus solubles.

Voici, par exemple, quelques observations relatives à la solubilit é du formiate de terbine. Je les présente toutefois sous toutes réserves, ces essais ayant été faits avec une terbine à équivalent 118, renfermant une certaine quantité d'une autre terre dont il sera question plus loin.

Par une agitation presque continuelle avec ce formiate réduit en poudre très fine, l'eau en a dissous après une heure $\frac{1}{68,7}$, et au bout de vingt-quatre heures $\frac{1}{56}$. La solution ainsi obtenue ayant été portée à l'ébullition avec l'excès de sel, mais en évitant autant que possible la concentration, retenait au bout d'une heure $\frac{1}{51}$. Concentrée par une ébullition rapide jusqu'à formation de dépôt, puis filtrée après refroidissement, elle tenait $\frac{1}{17}$ de sel. Par concentration à une chaleur modérée jusqu'à ce qu'une partie du sel commençât à se séparer, elle en retenait $\frac{1}{14,3}$. Dans les deux cas, je n'ai pas observé que le dépôt augmentât pendant le refroidissement.

Ces faits expliquent pourquoi il est plus avantageux, pour séparer la terbine de l'yttria, de traiter par l'eau le mélange des formiates desséchés que de procéder par concentration de la dissolution contenant les deux sels.

II. — *Terres solubles dans* 100^{vol} *à* 200^{vol} *de la solution de sulfate de potasse.*

Ce groupe ne paraît renfermer qu'une seule base, mais retenant énergiquement une certaine quantité de celles des groupes précédents et suivants. J'y ai réuni d'abord

tous les produits dont l'équivalent atteignait ou dépassait 119. En les reprenant ensuite pour les soumettre de nouveau au même fractionnement par le sulfate de potasse, on voit l'équivalent s'élever progressivement, mais très lentement, à mesure que l'on en sépare les portions les plus solubles et les moins solubles qui présentent également un équivalent un peu moins élevé, les premières plus colorées se rapprochant de la terbine, les secondes moins colorées, mais commençant à présenter au spectroscope les indices du didyme et de la décipine.

On peut aussi éliminer de cette nouvelle terre une partie de la terbine qu'elle renferme par la décomposition fractionnée des azotates par la chaleur. Les premières portions décomposées donnent une terre plus colorée, plus riche en terbine et d'un équivalent plus bas.

L'équivalent le plus élevé que j'aie pu obtenir a été 120,5. On ne peut le considérer que comme un minimum, car il aurait fallu une quantité de matière bien plus considérable que celle dont je disposais pour prolonger les opérations précédentes jusqu'au point où elles n'auraient plus amené aucune modification. Cependant, le peu d'accroissement que cet équivalent a subi, malgré de nombreuses opérations, semble indiquer qu'il n'est pas très éloigné de la vérité.

La terre ainsi obtenue reste en dissolution dans 100^{vol} à 150^{vol} de la solution saturée de sulfate de potasse.

Elle présente, après calcination de l'oxalate, une couleur d'un jaune orangé très pâle, qui pourrait bien n'être due qu'à la présence de la petite quantité de terbine qu'elle renferme encore. Ses sels sont incolores et leur solution ne présente au spectroscope aucune raie d'absorption [1]. D'ailleurs, je n'ai reconnu chez eux aucun caractère qui

---

[1] M. Soret a eu l'obligeance de les examiner; il y a reconnu la présence de faibles traces de didyme et de décipine, et d'une certaine quantité de terbine.

les distingue des sels des autres bases du groupe de l'yttria.

L'existence de cette base comme terre distincte est rendue évidente par le fait que son équivalent est un maximum entre celles qui l'avoisinent par leur solubilité dans le sulfate de potasse.

Elle ne saurait être confondue avec aucune de celles qui ont été signalées jusqu'ici. L'absence de raies d'absorption et la faiblesse, si ce n'est l'absence de coloration ne permettent de la rapprocher que de l'yttria et de l'ytterbine. Son équivalent élevé, la faible solubilité de son formiate et de son sulfate double potassique la distinguent suffisamment de l'yttria. Elle ne peut pas davantage être confondue avec l'ytterbine. Quand on décompose par la chaleur un mélange d'azotates de terbine et d'ytterbine, c'est cette dernière dont l'azotate se décompose le premier, tandis que, si l'on opère sur les azotates mélangés de terbine et de la nouvelle terre, c'est l'azotate de terbine qui se décompose le premier. La terre calcinée se redissout avec la plus grande facilité dans les acides, ce qui n'a pas lieu pour l'ytterbine.

Il ne serait pas impossible que cette terre fût la même que celle dont M. Delafontaine, dans une Note récente [1], dit : « J'examine aussi une autre base de la samarskite, qui paraît se rapprocher beaucoup de l'ytterbine. »

Je ne juge pas nécessaire de donner encore un nom à cette nouvelle terre. Il en sera temps lorsqu'on sera certain de l'avoir à l'état de pureté et que l'on aura réussi à la préparer en quantité suffisante pour faire une étude un peu complète de ses sels. Pour la suite, quand j'aurai à en reparler, je la désignerai sous le nom de terre Y_α.

---

[1] *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, séance du 2 février 1880.

III. — *Terres très peu solubles dans la solution de sulfate de potasse.*

Lors de l'extraction des terres brutes de la samarskite, j'avais séparé, comme on le fait habituellement, par une première précipitation par le sulfate de potasse, les terres du groupe de l'yttria de celles du groupe du cérium. Lorsque plus tard, dans le traitement que j'expose aujourd'hui de la portion des terres du premier groupe dont les azotates se décomposent les derniers, j'y ai constaté la présence d'une terre extrêmement peu soluble dans le sulfate de potasse, j'ai dû en conclure que la plus grande partie de cette terre de la samarskite avait dû être entraînée avec les oxydes du cérium et du didyme lors de la première précipitation. En conséquence, après avoir séparé l'oxyde de didyme de celui de cérium par des dissolutions répétées dans l'acide azotique très étendu, j'ai soumis cet oxyde à une série de dissolutions et de précipitations par le sulfate de potasse pour en extraire autant que possible la terre peu soluble dans la solution de sulfate de potasse. Cette terre a été jointe, pour son traitement ultérieur, à celles du groupe III, dont je vais maintenant m'occuper.

Cette observation était nécessaire pour expliquer pourquoi j'ai pu rencontrer dans ce mélange une proportion assez notable d'une terre dont l'azotate est assez facilement décomposé par la chaleur.

J'ai déjà indiqué que les terres de ce groupe présentent une solubilité très rapidement décroissante dans le sulfate de potasse, tandis que leur équivalent ne s'abaisse que très lentement de 120 à 115 environ. En même temps, on voit se développer avec une intensité croissante les raies d'absorption du didyme et des raies dans le bleu qui indiquent la présence de la décipine.

En continuant à appliquer aux terres de ce groupe la

méthode de séparation par le sulfate de potasse, je suis bientôt arrivé à la conviction qu'elles se composaient essentiellement de deux terres, l'une étant identique avec la terre Y_α du groupe précédent, l'autre étant probablement la décipine, mais que je désignerai provisoirement par Y_β, en raison de différences sur lesquelles j'aurai à revenir. Il s'y trouve en outre, mais en beaucoup plus faible proportion, de l'oxyde de didyme et probablement un peu de terbine.

En raison de la lenteur avec laquelle les traitements au sulfate de potasse séparent les terres Y_α et Y_β, j'ai cherché, mais sans succès, d'autres méthodes de séparation.

Les formiates étant très peu solubles dans l'eau, je les ai séparés en produits succcessifs par des dissolutions dans l'eau bouillante ; mais, entre les premiers et les derniers, il n'y avait pas de différence notable dans leur coloration ni dans leur équivalent.

En soumettant les solutions de ces terres à des précipitations partielles par l'ammoniaque ou en décomposant leurs azotates par la chaleur, on constate que les produits qui se précipitent ou se décomposent en dernier lieu sont un peu plus riches en didyme, celui-ci constituant une base plus énergique ; mais l'équivalent n'en est pas sensiblement affecté, ce qui prouve qu'il n'en résulte pas une séparation des terres principales Y_α et Y_β. Il en est de même quand on partage ces terres par des dissolutions successives dans le chlorhydrate d'ammoniaque à l'aide d'une ébullition prolongée ou à froid dans une dissolution concentrée de carbonate d'ammoniaque.

J'ai donc dû en revenir au traitement par le sulfate de potasse. Par l'application très laborieuse de cette méthode, j'ai pu éliminer la plus grande partie de la terre Y_α, plus soluble dans ce dissolvant, sans pouvoir espérer cependant m'en être complètement débarrassé. La terbine, bien plus soluble encore, devait être écartée en même temps.

Aussi remarque-t-on que la coloration de la terre diminue de plus en plus.

Mais l'oxyde de didyme se concentre avec la terre Y_β; on l'élimine en grande partie en rejetant à la fin les portions presque insolubles dans le sulfate de potasse (1).

En définitive, je n'ai conservé que la partie des terres soluble dans 1000^{vol} à 10000^{vol} de solution de sulfate de potasse. J'en ai encore séparé une partie du didyme, soit par les précipitations fractionnées par l'ammoniaque, soit par les décompositions successives des azotates par la chaleur. Ces deux procédés, reposant tous deux sur l'énergie basique plus grande de l'oxyde de didyme, m'ont paru donner les mêmes résultats; mais la quantité de matière que je possédais ne m'a pas permis de continuer ces opérations jusqu'à la séparation complète du didyme.

Voici maintenant les caractères de cette terre Y_β, dans cet état seulement approximatif de pureté.

Après une calcination modérée, elle n'est pas complètement incolore, mais présente une faible couleur saumonée ; elle devient parfaitement blanche par une très forte calcination (2). Il est possible que la très faible coloration qu'elle présente soit encore due à la présence de la terbine ou du didyme.

Même après la plus forte calcination, elle se redissout aisément dans les acides. Sous le rapport de l'énergie ba-

---

(1) J'ai essayé plus tard sur ces portions, très riches en didyme, la méthode que M. Delafontaine a indiquée récemment (*Archives*, mars 1880) pour séparer approximativement le didyme de la décipine, en faisant cristalliser par l'évaporation à une douce chaleur le mélange de ces basses dissoutes en partie par l'acide sulfurique, en partie par l'acide azotique. J'ai obtenu en effet une première cristallisation de sulfate en petits cristaux prismatiques, ne renfermant que très peu de didyme et dont la terre ne m'a paru différer en rien de Y_β.

(2) Quand elle renferme encore une assez forte proportion de didyme, elle offre une teinte un peu plus sombre, et prend par une très forte calcination une teinte gris verdâtre.

sique, elle paraît être à peu près sur le même rang que la terre Y_α, intermédiaire entre la terbine et l'oxyde de didyme.

Les solutions un peu concentrées de cette base ont une teinte jaune pâle manifeste, très marquée surtout dans les cristaux du sulfate.

L'équivalent, déterminé par la méthode ordinaire employée en premier lieu par Bunsen, c'est-à-dire la conversion de l'oxyde en sulfate, a été trouvé de 115,6 pour celui de mes produits que je considère comme le plus pur. Ce ne peut être évidemment qu'une première approximation, mais je crois aussi que c'est un maximum.

Ma terre, en effet, renferme bien un peu d'oxyde de didyme, mais on peut s'assurer par l'examen spectroscopique que la proportion en est peu considérable. J'ai comparé une dissolution de cette terre dans l'acide chlorhydrique, renfermant 0,1 de son poids de terre, à une dissolution au même titre d'oxyde de didyme pur. Il m'a fallu étendre celle-ci d'environ trente fois son volume d'eau pour amener à peu près au même degré d'intensité la raie caractéristique du didyme dans les deux solutions. On peut conclure de là que la proportion d'oxyde de didyme contenue dans la terre Y_β pouvait être d'environ 3 à 4 pour 100, bien certainement inférieure à 5 pour 100. Or, la présence de 5 pour 100 de cet oxyde n'aurait pas abaissé de 0,2 l'équivalent de la terre Y_β. Je crois que cette influence doit avoir été bien plus que compensée par la présence de la terre Y_α à équivalent supérieur à 120,5, présence qui n'est pas douteuse, mais dont je n'ai aucun moyen d'apprécier la proportion.

D'ailleurs, les sels de cette base ne m'ont paru présenter aucune propriété, sauf leur coloration jaunâtre, qui les distingue de ceux des autres terres.

Le sulfate cristallise en petits cristaux courts, ne différant que par leur couleur, d'un jaune de soufre, de ceux

d'yttria ou de didyme. Ils présentent d'ailleurs la même constitution $3(Y_\beta O, SO^3) + 8Aq$.

$1^{gr},8515$ de ce sel ont perdu au rouge sombre 0,365 d'eau, soit 19,71 pour 100, et au rouge blanc 0,607 d'acide sulfurique, ou 32,78 pour 100 :

		Calculé.	Trouvé.
$3Y_\beta O$	346,8	17,45	47,51
$3SO^3$	240	32,84	32,78
8Aq.....	144	19,71	19,71
	730,8	100	100

Mais le caractère le plus important de cette terre consiste dans les raies d'absorption d'une très grande intensité que ses dissolutions présentent au spectroscope. Elles correspondent entièrement à celles que M. Delafontaine attribue à son oxyde de décipium (1) ou mieux encore à la description plus détaillée et plus exacte qu'en a donnée M. Lecoq de Boisbaudran (2), qui les a considérées comme appartenant à l'oxyde d'un métal nouveau, désigné par lui sous le nom de *samarium*.

L'identité de ces spectres d'absorption ne permet pas de douter que ma terre Y_β ne soit essentiellement formée de la même matière que les terres obtenues par les deux savants précités. Comment, du reste, se pourrait-il qu'il en fût autrement, puisque toutes les trois ont été retirées de la même matière première, la samarskite, par les mêmes procédés ? Toutes trois, en effet, se trouvent avec l'oxyde de didyme dans la partie des terres la moins soluble ou presque insoluble dans le sulfate de potasse, et se séparent de cet oxyde par des précipitations fractionnées au moyen de l'ammoniaque. Aussi n'aurais-je pas hésité à désigner cette terre sous le nom de *décipine,* car il me semble

(1) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences,* 18 octobre 1878, et plus tard, *Archives,* mars 1880.

(2) *Ibid.,* 17 février et 28 juillet 1879.

convenable de conserver celui qui lui a été attribué par le premier auteur de sa découverte, si je n'avais constaté, à la suite du dernier Mémoire publié par M. Delafontaine [1], qu'il existe entre sa terre et celle que j'ai obtenue deux différences importantes, dont il m'est impossible de rendre compte.

La décipine forme des sels incolores ; ceux de la terre Y_β sont colorés en jaune pâle, et leur couleur a toujours été d'autant plus distincte que j'avais poussé plus loin leur purification.

Mais la différence la plus importante est celle qui existe entre les équivalents de ces deux terres. M. Delafontaine, qui avait d'abord attribué à sa décipine l'équivalent 122, annonce maintenant qu'il est plus élevé encore et atteint au moins 130. J'ai trouvé pour ma terre 115,6, et je suis convaincu que ce nombre est encore trop élevé.

Il est impossible de supposer qu'une telle différence résulte d'une erreur dans les déterminations, qui sont des plus faciles et que nous avons de part et d'autre répétées plusieurs fois. Il est également impossible d'admettre que deux terres retirées de la même matière par les mêmes procédés, présentant toutes les deux le même spectre d'absorption, et un spectre très caractéristique, ne soient pas formées, au moins pour la plus grande partie, par une même substance. Il ne resterait donc que deux hypothèses possibles : ou la terre de M. Delafontaine renferme, à l'état de mélange, une proportion assez considérable d'une autre base à équivalent beaucoup plus élevé ; ou la mienne en contiendrait une, à sels colorés en jaune, et d'un équivalent beaucoup plus bas. Ces deux suppositions ne me paraissent pas avoir plus de probabilité l'une que l'autre ; il faudra attendre que de nouvelles recherches éclaircissent ce mystère.

---

[1] *Archives*, mars 1880.

En résumé, la portion des terres de la samarskite qui résiste le plus à la décomposition des azotates par la chaleur est un mélange d'yttria, qui en forme la plus grande partie, de terbine, d'une terre Y_α distincte de toutes celles qui ont été signalées jusqu'à ce jour, et d'une petite quantité de didyme et d'une terre qui, si elle n'est pas la décipine pure, en est du moins en grande partie composée.

Je dois ajouter que j'ai rencontré dans quelques-uns des produits que j'ai eus entre les mains, particulièrement dans les terres les plus solubles dans le sulfate de potasse, quelques indices de l'existence d'une autre terre. Quelques-uns de ces produits, en effet, étant convertis en azotates et soumis à la décomposition par la chaleur, ont présenté au premier moment de cette décomposition une faible coloration jaune. En arrêtant immédiatement le chauffage et reprenant par l'eau, il reste une petite quantité d'une terre gélatineuse jaunâtre (l'absence du fer a été constatée). Le reste de l'azotate, étant de nouveau évaporé et chauffé jusqu'à décomposition, ne se colore plus. Mais la proportion de cette terre que j'ai pu ainsi séparer était si faible, qu'il était impossible d'en poursuivre l'étude. D'ailleurs, en raison de la facilité avec laquelle son azotate se décompose, on conçoit qu'il ne devait s'en trouver que des traces dans la portion des terres que j'examinais, et qu'elle devra se retrouver en beaucoup plus grande quantité parmi les terres séparées par la première décomposition des azotates. Je remarque seulement que de toutes les terres connues, outre l'oxyde de cérium, dont la présence dans ce cas était inadmissible, la philippine de M. Delafontaine est la seule pour laquelle cette propriété ait été signalée.

DÉTERMINATION DES CHALEURS DE COMBUSTION DE LA GLYCÉRINE ET DU GLYCOL ÉTHYLÉNIQUE;

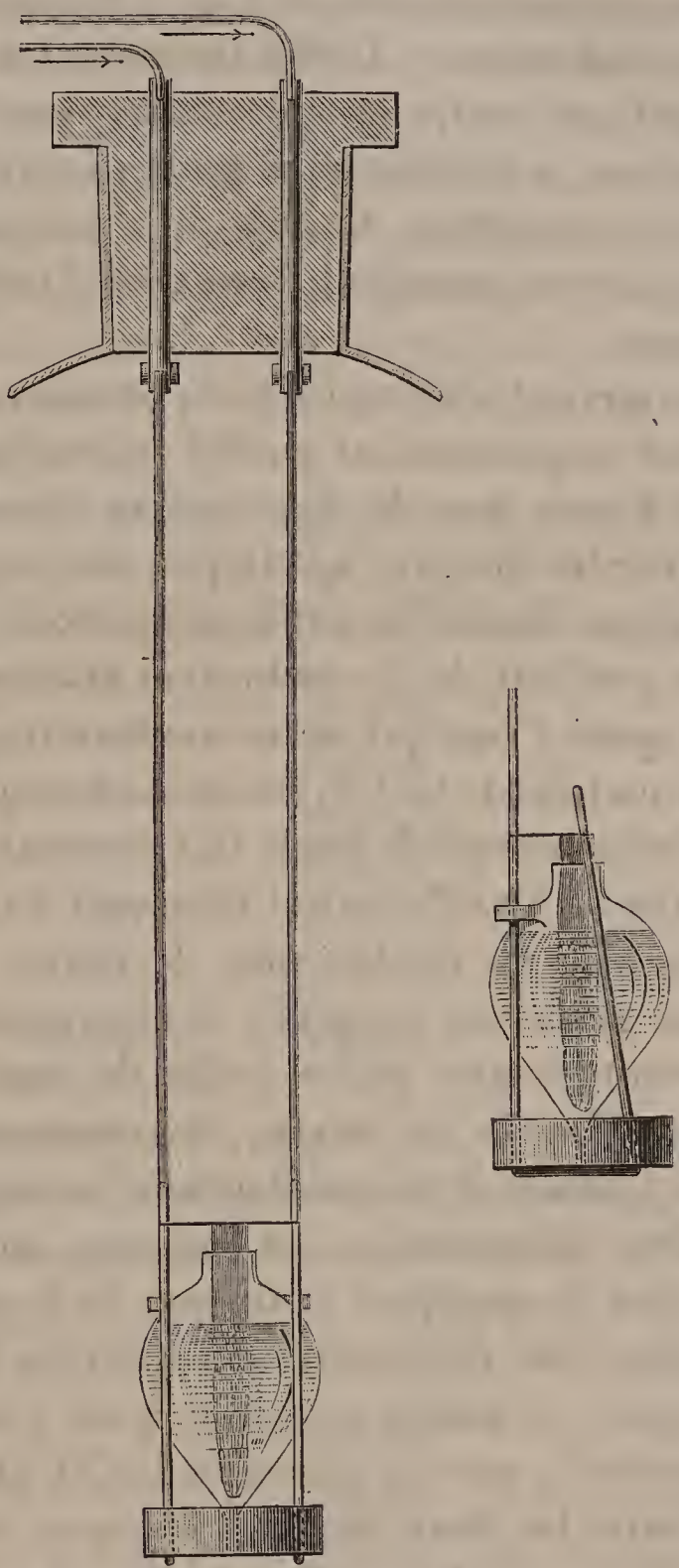
PAR M. W. LOUGUININE.

Les déterminations qui font le sujet du présent Mémoire ont été exécutées à l'aide de combustions vives dans une atmosphère d'oxygène. Comme ma manière d'opérer diffère par certains détails de celles usitées jusqu'à ce jour dans ce genre de recherches, je crois utile de donner à ce sujet quelques détails.

Je me suis servi du calorimètre de M. Berthelot, avec ses enceintes préservatrices. Ce calorimètre contenait 2150^{cc} d'eau, brassée par l'agitateur hélicoïdal de M. Berthelot, marchant à l'aide d'un mouvement d'horlogerie. Le mouvement de va-et-vient de l'agitateur suffisait pour maintenir une température égale dans toute l'eau du calorimètre, ce dont je me suis assuré par un essai spécial; du moins les différences tombaient dans les limites d'erreur. La combustion se produisait dans une chambre en verre. La substance à brûler, contenue dans une petite lampe en verre, munie d'une mèche en amiante, était allumée au moyen d'un courant galvanique, qui échauffait à l'incandescence un fil de platine très fin, en contact avec la mèche en amiante. La lampe était fixée par deux petites anses, entre deux gros fils de platine servant d'électrodes; entre ces électrodes était tendu le fil mince dont l'incandescence provoquait l'inflammation de la substance. Les électrodes de platine étaient fixes dans deux pinces d'argent, qui traversaient le bouchon de caoutchouc fermant la chambre. La partie inférieure de la lampe se terminait en une pointe, qui traversait une petite rondelle en ébonite, fixée aux deux gros fils de platine. J'obtenais de

cette manière un système assez rigide pour ne pas craindre que la mèche de la lampe se séparât du fil de platine, au

Fig. 1.



moment de l'introduction dans la chambre à combustion et de sa fermeture à l'aide du bouchon auquel tout le système tenait.

Durant l'expérience, la chambre, avec ses bouchons, était entièrement noyée dans l'eau du calorimètre, et c'est dans cette position que se faisait l'allumage de la substance à l'aide d'un courant produit par 1 ou 2 éléments Grenet, munis d'un commutateur. L'effet thermique du courant, durant les trois ou quatre secondes nécessaires pour allumer la substance, a été déterminé par des expériences spéciales; il était insignifiant. Les fils qui amenaient le courant étaient enlevés, immédiatement après l'inflammation de la substance.

L'oxygène servant à la combustion, provenant d'un gazomètre, était soigneusement purifié et desséché; un robinet, pareil à ceux dont M. Regnault se servait dans ses expériences sur les chaleurs spécifiques des gaz, réglait le débit de l'oxygène durant les différentes périodes de la combustion. Les produits de la combustion étaient absorbés, savoir : la vapeur d'eau qui ne se condensait pas dans la chambre par un tube de $CaCl^2$, l'acide carbonique dans un appareil Geissler, rempli de soude très concentrée et muni d'un petit tube de $CaCl^2$; ce qui échappait à cet appareil était absorbé dans un double tube de chaux sodée. Au sortir de ces différents appareils d'absorption, les gaz étaient conduits à une petite grille de combustion et brûlés sur de l'oxyde de cuivre; heureusement que les quantités de produits d'une combustion incomplète de la substance ainsi déterminées ont toujours été très minimes, à peine de quelques millièmes de la quantité de matière brûlée. On déterminait le poids de la matière brûlée en pesant la lampe avant et après l'expérience, et, comme contrôle, par les quantités de CO^2 absorbé : les différences entre les deux déterminations ne dépassaient jamais $\frac{1}{2}$ pour 100 de la matière brûlée. La correction pour le refroidissement était calculée d'après la formule Pfaundler : elle n'a jamais dépassé 4 pour 100 de l'élévation totale de t (2^0 à $2^0,8$). Les thermomètres dont je me suis

servi (construits par Baudin) portaient 50^{div} pour 1°. Les lectures du thermomètre se faisaient à la lunette toutes les minutes.

Les recherches que je publie actuellement ne portent que sur deux corps, la glycérine et le glycol; elles forment le début d'un grand travail que j'ai entrepris sur les chaleurs de combustion de différentes substances organiques.

I. *Glycérine purifiée par distillation dans une petite cornue par portions d'à peu près* 20^{gr}. — Dans ces conditions, elle distille absolument limpide et le thermomètre est tout à fait stable (corr. $291^{\circ},3$). La substance a été analysée par moi.

Quantité de chaleur dégagée dans la transformation de

$$C^3H^8O^3 \text{ liq.} + 7O \text{ gaz.} = 4H^2O \text{ liq.} + 3CO^2 \text{ gaz.} :$$

Q =	391076 cal
	393542
	391045
	395091
	393365
	390612
Moyenne...	392455

II. *Glycol éthylénique provenant de la fabrique Kahlbaum de Berlin, purifié et analysé par moi.* — Quantité de chaleur dégagée dans la transformation de

$$C^2H^6O^2 \text{ liq.} + 5O \text{ gaz.} = 3H^2O \text{ liq.} + 2CO^2 \text{ gaz.} :$$

Q =	283735 cal
	281951
	284192
Moyenne...	283293

Les nombres que j'ai obtenus concordent assez bien avec ceux qui étaient à prévoir. M. Berthelot a montré que

l'adjonction de Θ correspondait à une diminution de 40 000^{cal} dans la chaleur de combustion. C'est à des nombres très voisins que je suis arrivé; en effet, la chaleur de combustion de $\mathrm{C}^2\mathrm{H}^6\Theta$ a été trouvée égale à 321 000^{cal}. J'ai trouvé pour $\mathrm{C}^2\mathrm{H}^6\Theta^2$ la chaleur de combustion 283 293^{cal}. Différence : 37 707^{cal}.

La chaleur de combustion de l'alcool propylique n'a pas été déterminée expérimentalement. Favre et Silbermann lui attribuent une valeur égale à 481 000^{cal}. Si l'on calcule sa valeur en partant de celle de l'alcool éthylique et si l'on ajoute à 321 000^{cal} les 155 000^{cal} qui correspondent à la différence entre les chaleurs de combustion des alcools homologues en passant de l'alcool éthylique à l'alcool amylique, on obtient pour la chaleur de combustion de l'alcool propylique le nombre de 476 000^{cal}.

Si nous acceptons ce dernier nombre, nous trouvons que la différence entre la chaleur de combustion de cet alcool et de la glycérine égale 83 545^{cal}, ce qui correspond à une diminution de 41 780^{cal} pour chaque atome de O. M. Berthelot, dans son Mémoire sur les quantités de chaleur dégagées dans la formation des composés organiques (*Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. VI), attribue à la chaleur de combustion de la glycérine la valeur de 400 000^{cal}, fort rapprochée des 392 455^{cal} données par l'expérience directe; ce dernier nombre ne fait que confirmer la conclusion à laquelle est arrivé M. Berthelot, que la combinaison d'un acide gras et de la glycérine avec séparation d'eau est accompagnée d'une absorption de chaleur. Je compte, du reste, étudier plus en détail cette question, en déterminant les chaleurs de combustion des acides gras et de leurs glycérides.

EXPLICATIONS SUR L'EXPÉRIENCE DU PANTHÉON RELATIVE AU MOUVEMENT DE LA TERRE (1).

NOTE POSTHUME DE FOUCAULT.

Extrait des *Œuvres scientifiques de Léon Foucault.*

Le mouvement de la Terre sur elle-même est ici rendu évident au moyen d'un grand pendule dont le fil, attaché au sommet de la coupole, descend jusqu'au niveau de la rampe et porte à son extrémité inférieure une boule formée d'une enveloppe en cuivre renfermant une masse de plomb qui la remplit complètement. Le fil a 67^{m} de long; son diamètre est de $1^{mm},4$. La boule pèse 28^{kg} et produit, quand on en charge le fil, un allongement permanent de $0^{m},05$ à $0^{m},06$. Elle porte, inférieurement, un prolongement pointu implanté suivant la direction du fil et qui sert à observer la marche de l'appareil. Quand il est au repos, le pendule marque le point de centre commun à la table et au grand cercle de bois qui l'entoure. Ce cercle n'a pas moins de 6^{m} de diamètre. Il est divisé extérieurement en 360° et chaque degré en quatre parties. Sur la table on a tracé des cercles plus petits et des divisions correspondant à celles du grand cercle en bois.

On lance le pendule dans toute direction, à volonté, et, pour bien voir comment il marche, on place sur le rebord du cercle en bois. deux bancs de sable humide, fraîchement moulés. Ils sont alignés suivant la course du pendule. Celui-ci pratique, en passant sur chacun d'eux, une première brèche qui s'agrandit de plus en plus tant que les oscillations dépassent le cercle en bois. L'agrandissement de la brèche a toujours lieu vers la gauche de la personne qui regarde vers le centre, comme si le plan d'oscillation

(1) Expérience communiquée à l'Académie des Sciences, dans la séance du 3 février 1851. Voir *Procès-verbaux de la Société philomatique,* 1851, p. 58.

tournait de droite à gauche; mais, comme on est sûr que ce plan ne tourne pas autour de la verticale, il faut bien que ce soit la Terre qui tourne de gauche à droite, c'est-à-dire dans le sens des flèches tracées sur le plancher.

La montre à la main, on voit que, à Paris, la déviation est de 1° en cinq minutes, à raison d'un tour entier en trente heures; mais au pôle, il ne faudrait que vingt-quatre heures. A l'équateur, il n'y a pas de déviation du tout; mais, plus loin encore, c'est-à-dire dans l'autre hémisphère, la déviation a lieu en sens inverse.

Ce pendule, le plus grand qui ait été construit jusqu'ici, donne une oscillation de huit secondes; il lui faut seize secondes pour aller et venir. Quoique ces oscillations diminuent d'amplitude assez rapidement, au bout de cinq à six heures elles sont encore assez grandes pour permettre d'observer la déviation, qui est alors de 60° à 70°.

Quoique la Terre en tournant entraîne le point d'attache avec le monument, le fil n'éprouve aucune torsion, attendu que la boule obéit à ce mouvement sans entraîner pour cela le plan d'oscillation.

Avant d'être répétée avec ces grandes dimensions, l'expérience avait déjà réussi en petit; mais le Président de la République, en ayant eu connaissance, a voulu, dans sa sollicitude pour la Science, qu'elle fût ainsi magnifiquement reproduite au Panthéon.

Données numériques relatives à l'expérience du Panthéon.

Latitude du Panthéon	$\lambda = 48°50'49''$
Sinus de la latitude	$\sin\lambda = 0,7529543$
Longueur du pendule à seconde	$l = 0^m,9938267$
Longueur du pendule du Panthéon	$L = 67^m$
Durée de l'oscillation en temps sidéral	$\theta = 8,233$
Déviation en un jour sidéral	$360 \sin\lambda = 271°,06355$
» en une seconde sidérale	$11'',29431$
» pendant une oscillation du pendule	$1'32'',99$

Le cercle du Panthéon ayant 18^m de circonférence, le pendule avance à chaque retour de $0^m,0023$.

Durée du temps nécessaire pour faire le tour entier en temps moyen $31^h,7874$.

SUR L'EXPÉRIENCE DE LA VERGE VIBRANTE;

PAR LÉON FOUCAULT.

(Société Philomathique, 2 août 1851.)

Extrait du *Recueil des travaux scientifiques de Léon Foucault.*

Le jour où M. Foucault a produit son expérience sur le pendule appliqué à rendre sensible la rotation de la Terre, il a formulé en même temps un principe nouveau de Mécanique qui consiste dans la fixité du plan d'oscillation. En vertu de ce principe, qui n'est qu'une conséquence de l'inertie de la matière, un pendule attaché à un point fixe par un fil sans épaisseur et mis en oscillation dans un plan vertical doit continuer à osciller dans le même plan, pourvu qu'aucune force étrangère à la pesanteur ne vienne agir sur lui. Dans le cas où le point est entraîné d'un mouvement uniforme sans changement de direction de la verticale dans l'espace, les choses continuent à se passer conformément au principe de la fixité du plan d'oscillation, pourvu que le pendule ait été lancé dans un plan supposé entraîné parallèlement à lui-même avec le point d'attache d'un mouvement commun. Enfin, dans le cas le plus compliqué, c'est-à-dire lorsqu'il y a en même temps transport du point d'attache et changement de direction de la verticale, le principe est encore sauvé, pourvu que le plan dans lequel le pendule a été lancé soit supposé entraîné dans le changement de direction de la verticale, qu'il doit toujours contenir, mais sans jamais tourner autour de cette même verticale. Ainsi cette fixité du plan d'oscillation n'est pas une fixité absolue, mais un refus de prendre aucun mouvement de rotation autour de la verticale. Le principe, ainsi compris, mène tout droit à l'explication de la déviation apparente du plan d'oscillation sous l'influence du mouve-

ment de la Terre et à l'évaluation de sa vitesse angulaire, qui doit être, comme on sait, proportionnelle au sinus de la latitude du lieu où l'on observe.

Mais les théoriciens savants en Mécanique ne nous concèdent la fixité du plan d'oscillation qu'autant que la masse pendulaire est suspendue à un fil sans épaisseur, à une ligne géométrique inextensible. Du moment où vous prenez un fil véritable ayant son élasticité et sa rigidité propres, il n'est plus évident pour personne que le plan d'oscillation se conservera malgré la rotation du point de suspension. Et d'abord il est démontré cependant par les expériences les plus nombreuses et les plus universellement répétées qu'il n'y a pas entraînement complet par le point d'attache, puisque la déviation a été observée en tous pays; mais, de plus, nous allons faire connaître, par un nouveau genre d'expériences tentées par M. Foucault, quelle est la véritable part d'influence que l'on doit attribuer au fil physique chargé de représenter le fil géométrique de la Mécanique rationnelle. Nous arriverons à cette singulière conséquence que, si par malheur on n'avait pu se procurer un fil assez parfait pour attacher le pendule du Panthéon, il restait, comme ressource dernière et infaillible, à faire tourner le point d'attache, c'est-à-dire à exagérer précisément cette condition naturelle qui embarrasse encore la plupart des esprits.

Ce qui a été dit de la fixité du plan d'oscillation du pendule s'applique également à tout plan de vibration de la matière agitée par une force quelconque; ainsi, à la pesanteur qui ramène le pendule dans la direction de la verticale, on peut substituer la force d'élasticité propre à une tige rigide et élastique. Une pareille tige, solidement montée sur un support massif par une de ses extrémités, peut être infléchie dans un plan quelconque passant par sa direction au repos et, abandonnée subitement à elle-même, s'animer d'un mouvement vibratoire qui détermine

un plan de vibration, lequel, sous certaines réserves, jouit de la fixité du plan d'oscillation; et, en effet, la matière dont est formée la tige est inerte comme celle qui constitue la masse du pendule, et, puisque cette fixité est une conséquence de l'inertie, pourquoi cette conséquence n'apparaîtrait-elle pas dans l'un comme dans l'autre cas? Il y a pourtant à signaler entre les deux expériences une différence importante, c'est que dans le pendule la masse oscillante est prédominante, et le fil relativement assez fin pour que sa réaction, s'il y en a une au point d'attache, soit très amoindrie; dans la verge vibrante, au contraire, la masse est très petite, le fil au point d'attache est relativement très gros, puisque c'est la tige elle-même, et s'il résulte de sa solidarité avec le support une influence quelconque, elle doit se manifester plus rapidement par le trouble qu'elle apporte dans les effets de l'inertie : raison de plus pour s'adresser à une verge vibrante quand on désire étudier expérimentalement l'influence d'un point d'attache.

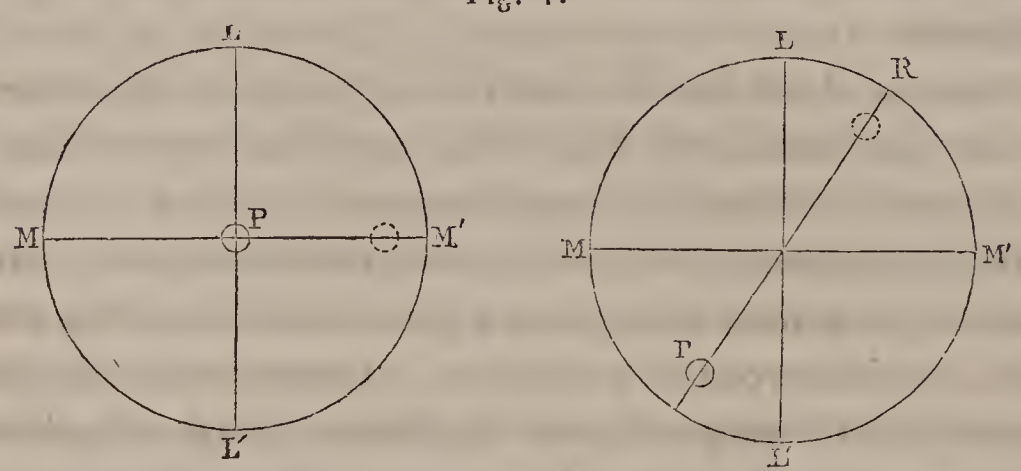
Prenons donc un fil d'acier de $0^m,002$ de diamètre et à peu près rond, tel que celui que l'on trouve dans le commerce; laissons-lui une longueur de $0^m,2$, et montons-le solidement par une de ses extrémités sur une barre massive qui puisse elle-même s'ajuster sur l'axe d'un tour. Nous considérerons la projection du mouvement de l'extrémité de la verge d'acier implantée perpendiculairement au centre d'une face AB, sur laquelle on peut supposer tracés différents diamètres servant à déterminer la position de certains plans que nous aurons à considérer en particulier.

L'appareil étant monté sur le tour, la verge se trouve placée dans la direction de l'axe, qui est elle-même, du reste, tout à fait arbitraire. On commence par serrer les coussinets pour immobiliser l'arbre du tour, qui, pendant toute la première partie de la démonstration, joue unique-

ment le rôle de support; on met alors la verge en vibration en l'écartant de sa position naturelle dans une direction quelconque pour l'abandonner ensuite brusquement à elle-même, et, en dépit du principe de la fixité du plan d'oscillation, on observe quatre-vingt-dix-neuf fois sur cent que la verge, au lieu de garder un plan fixe de vibration, dessine dans l'espace, par quelque point brillant de son extrémité, une courbe elliptique incessamment changeante. Ce n'est qu'en variant au hasard la direction de l'impulsion première qu'on finit par trouver un sens suivant lequel les vibrations continuent à s'exécuter jusqu'à leur amortissement complet. Quand on a trouvé cette direction LL′ (*fig.* 1), on peut être sûr d'en trouver immédiatement une autre MM′, qui lui est perpendiculaire et suivant laquelle les choses se passent de même sorte.

Il va sans dire que ces deux directions ou plutôt ces deux plans, passant par l'axe et déterminés par les

Fig. 1.



traces LL′, MM′, occupent des situations fixes dans l'appareil même, et que, celui-ci venant à changer de position, les plans se déplaceront avec lui, de manière à donner toujours les mêmes tracés sur la face AB. Afin de faciliter l'exposé des faits qui vont se grouper autour de ces deux plans rectangulaires, que nous aurons souvent à citer, nous les nommerons *plans de vibration stable*.

Ainsi, voilà qui est bien établi : quand une fois on a

déterminé par le tâtonnement les directions rectangulaires LL′, MM′ suivant lesquelles il faut écarter la verge pour que les vibrations restent planes, on peut changer à volonté la position de l'appareil, et, quelle que soit la position absolue dans l'espace des lignes LL′, MM′, elles indiqueront toujours les plans de vibration stables et les deux sens suivant lesquels on sera certain d'exciter des vibrations assujetties à garder leur rectitude et leur direction. On sera également certain, en excitant les vibrations en dehors de ces plans, d'assister à leur déformation et de les voir tracer dans l'espace une série de figures qui se succèdent toujours dans un ordre déterminé.

Pour bien saisir la loi de ces évolutions de la figure tracée par l'extrémité de la verge, il faut se mettre en observation dans le prolongement de la tige d'acier; alors on voit la figure tracée par son extrémité se projeter sur la face AB et prendre successivement diverses positions relativement aux lignes LL′ et MM′.

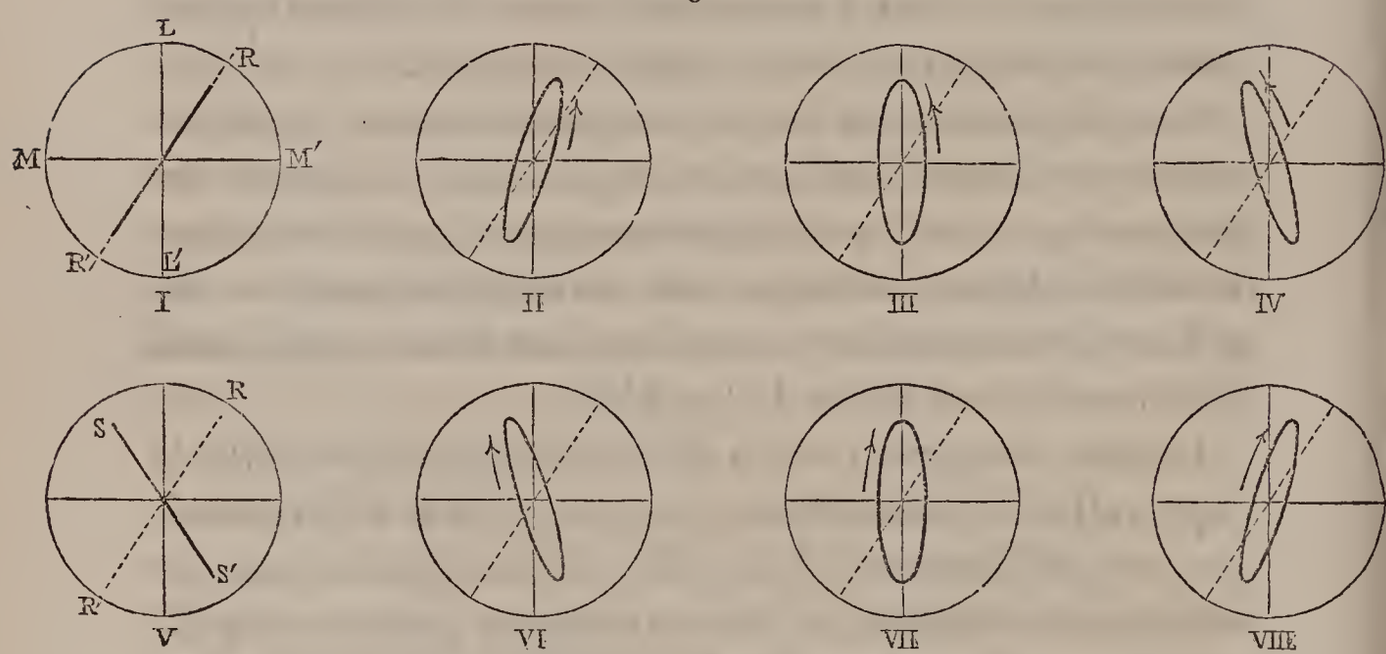
Faisons donc abstraction de l'installation matérielle de l'appareil et ne considérons plus que la face AB traversée par les deux diamètres LL′ et MM′, dont la signification a été suffisamment définie, et sur cette figure projetons les diverses trajectoires du point P, extrémité de la verge, considérées instantanément aux diverses phases du phénomène.

A l'état de repos, le point P occupe le centre; si on l'écarte de sa position d'équilibre suivant la ligne LL′ ou suivant la ligne MM′, il décrit, abandonné à lui-même, une série de vibrations planes et décroissantes qui continuent à s'effectuer, comme nous l'avons dit, suivant l'une ou l'autre ligne (*fig.* 1).

Mais, si l'écart est produit suivant une direction quelconque RP (*fig.* 1), la verge aussitôt abandonnée à elle-même trace, par son extrémité, la série de figures suivantes, c'est-à-dire qu'aussitôt rendue libre la tige entre en vibration. Mais le mouvement vibratoire se déforme aussitôt

et le point P, au lieu de continuer à osciller suivant la ligne RR′ (*fig.* 2), se met à tracer une ellipse qui va se dilatant au fur et à mesure que son grand axe se rapproche du plan de vibration stable LL′ le plus voisin; dans ce déplacement progressif, le grand axe de l'ellipse finit par se superposer à LL′ (III), et alors l'ellipse est à son maximum de dilatation. Cependant le grand axe continue à se mouvoir dans le même sens, mais l'ellipse s'aplatit de plus en plus jusqu'à donner une droite SS′ (V) placée symétrique-

Fig. 2.

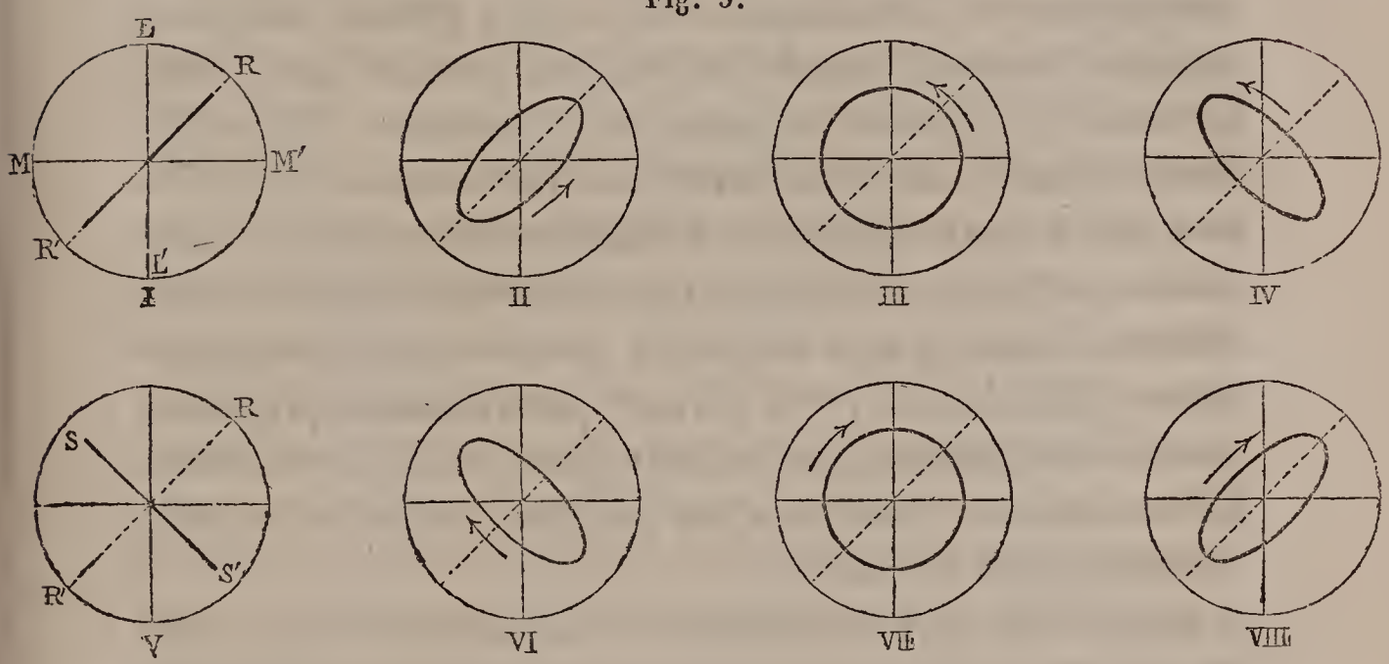


ment à RR′ de l'autre côté du plan de vibration stable. A partir de ce moment, les choses se passent comme si la verge avait été lancée suivant SS′, c'est-à-dire que de nouveau l'ellipse se réforme et se dilate jusqu'à ce que son grand axe repasse par LL′ (VII), pour le dépasser ensuite jusqu'à ce que ce nouvel aplatissement ramène la vibration plane dans le plan d'impulsion primitive.

On remarque en même temps que pendant le transport du grand axe de RR′ en SS′, l'ellipse étant parcourue par le mobile P dans un sens indiqué par les flèches, ce sens s'intervertit pendant la période qui correspond au retour du grand axe de SS′ en RR′.

Si, au lieu de solliciter l'écart primitif dans une direction quelconque, on choisit l'une des deux directions particulières inclinées à 45° sur les plans de vibration stable (*fig.* 3), la trajectoire du point P devient encore très promptement elliptique; mais alors, son grand axe étant également éloigné du plan LL′ et du plan MM′, il n'y a pas de raison pour qu'il aille rejoindre l'un plutôt que l'autre. Aussi l'on remarque que ce grand axe demeure immobile; il diminue seulement en même temps que l'autre

Fig. 3.



axe augmente, et, tous deux continuant à varier chacun dans le même sens, il arrive nécessairement un instant où ils présentent la même grandeur. En cet instant très court, l'oscillation est absolument circulaire, et l'on constate, à l'œil, que le point P décrit un cercle parfait; puis l'évolution continue, et l'ellipse, s'aplatissant de nouveau, finit par se confondre avec une droite perpendiculaire à celle qui représente l'impulsion primitive. La série des figures ci-jointes représente le phénomène dans le cas particulier que nous venons de signaler (*fig.* 3).

Écartée d'abord suivant RR′, la verge entre en vibration et donne presque aussitôt une ellipse qui se dilate sur

place comme le n° II, devient circulaire (III), s'aplatit de nouveau (IV) et devient rectiligne (V) en croisant rectangulairement la direction d'impulsion primitive, repasse enfin par les états représentés en VI, VII, VIII, pour reprendre (I) la direction RR'. Tant que dure le mouvement vibratoire, les mêmes déformations se reproduisent périodiquement et impriment la même série d'aspects à la figure progressivement décroissante tracée dans l'espace par l'extrémité de la tige d'acier.

Nous ne doutons pas que tous ceux qui voudront répéter l'expérience ne réussissent avec la plus grande facilité à constater par eux-mêmes la symétrie parfaite qui donne un attrait singulier à ce genre de phénomène. Quand ils auront monté, conformément à nos indications, un fil d'acier sur le tour, lorsqu'en le faisant vibrer dans toutes sortes de directions ils auront su discerner les plans d'oscillation stable et leur rapporter les évolutions des trajectoires changeantes, ils seront parfaitement préparés, comme doit l'être également le lecteur, à saisir le contraste qui va résulter, dans les effets produits, de la simple rotation du point d'attache.

Desserrons donc maintenant les coussinets qui enrayaient l'arbre du tour, rendons-lui la mobilité et, le pied sur la pédale, communiquons-lui un mouvement de rotation. Si la verge est bien centrée elle tournera sur place, comme on doit s'y attendre; mais de plus on pourra, tandis qu'elle tourne ainsi, la mettre en vibration dans un plan quelconque avec la certitude que ce plan de vibration sera gardé sans être entraîné par le mouvement de l'arbre qui la porte. Plus l'arbre tourne vite et plus le résultat est assuré. Une vitesse de deux ou trois tours par seconde suffit généralement à assurer cette fixité du plan de vibration. Il n'y a plus alors à considérer de plan de vibration stable, et, quelle que soit la direction suivant laquelle vous agissez, vous voyez les vibrations

conserver et leur rectitude et leur orientation première.

Ce n'est pas tout : la rotation de l'arbre a non seulement pour effet de protéger l'oscillation plane contre les déformations et de la fixer dans sa direction première, mais elle agit encore de même sur une oscillation de forme quelconque, elliptique ou circulaire.

Pour s'en assurer, le moyen est bien simple. On met la verge en vibration tandis que l'arbre est au repos, mais on se tient tout prêt à le faire marcher à un moment donné. Suivant ce qui a été dit précédemment, la figure visible de la verge vibrante suit le cours ordinaire de ses évolutions, à moins qu'on n'ait agi par hasard dans un plan de vibration stable, ce qui est toujours plus facile à éviter qu'à rechercher; or, tandis que cette figure va toujours changeant de forme entre deux limites extrêmes, on peut, à un moment quelconque, mettre le tour en marche; aussitôt on voit persister l'espèce de vibration qui a été surprise par le mouvement du tour. Du moment où l'arbre se met à rouler sur ses coussinets, la vibration, quelle qu'elle soit, plane, circulaire ou elliptique, tournant à droite ou à gauche, se trouve subitement affranchie de l'influence qui lui imprime une série de métamorphoses pendant la fixité du support. Arrêtez le tour : les déformations reparaissent. Mettez-le de nouveau en mouvement : la vibration est fixée de nouveau dans une forme et une direction qui n'ont aucun rapport avec les précédentes. Quand on veut fixer l'oscillation circulaire, il faut profiter de ce qui a été dit plus haut : il faut lancer la verge dans un plan oblique à 45° sur les plans de vibration stable. Dans ce cas particulier, les déformations successives de la figure du mouvement vibratoire amènent forcément le cercle, que l'on rend permanent en mettant le tour en marche au moment même où le cercle apparaît.

Quand on a un tour sous la main, on a bien plus tôt fait de reproduire les phénomènes que de les énoncer, et nous

ne doutons pas qu'ils ne soient très promptement vérifiés de toutes parts. D'ailleurs la théorie s'en accommode assez bien, et le temps n'est pas loin où ils ne sembleront même plus curieux. Nous avons cru devoir les soumettre dans toute leur nouveauté à nos lecteurs, qui les apprécieront pour ce qu'ils valent en eux-mêmes et surtout pour les rapports qui les rattachent à l'expérience du pendule.

Voyez maintenant à quoi se réduit l'influence du fil d'acier qui supportait la masse suspendue sous le dôme du Panthéon. En supposant que ce fil ait eu quelque part aux déformations elliptiques qu'on observait quelquefois dans les oscillations de ce vaste pendule, on aurait pu l'éliminer momentanément en opérant dans le plan d'oscillation stable; bien plus, on aurait pu l'éliminer complètement en faisant tourner le point d'attache comme dans l'expérience de la verge vibrante. Ainsi se trouve justifiée, malgré sa forme paradoxale, l'assertion que nous avons émise au début de cet article, à savoir que la rotation du point de suspension, loin de porter obstacle à l'expérience du pendule, pourrait, dans le cas échéant, offrir une dernière ressource pour lutter victorieusement contre les influences perturbatrices d'un fil réagissant par défaut de symétrie ou d'homogénéité.

TABLE DES MATIÈRES,

TOME XX (5e SÉRIE).

Pages.

Recherches thermiques sur les combinaisons de l'hydrogène avec le phosphore, l'arsenic et le silicium; par M. JULES OGIER 5

Le phénomène de l'éclair dans les essais d'or et l'influence exercée sur ce phénomène par les métaux du groupe du platine; par M. A.-D. VAN RIEMSDYK 66

Électrolyse de l'acide malonique; par M. EDME BOURGOIN. 80

Études sur le rôle du noir animal dans la fabrication du sucre; par M. H. PELLET 89

Sur la fermentation alcoolique; par M. COCHIN 95

Les miroirs magiques des Chinois; par M. GOVI 99

Nouvelles expériences sur les miroirs chinois; par M. GOVI. 106

Sur les miroirs magiques du Japon; par MM. W.-E. AYRTON et JOHN PERRY 110

Production artificielle des miroirs magiques; par MM. A. BERTIN et J. DUBOSCQ 143

Expériences sur la décharge disruptive avec la pile à chlorure d'argent; par MM. WARREN DE LA RUE et HUGO W. MULLER 145

Recherches sur l'intensité relative des raies spectrales de l'hydrogène et de l'azote en rapport avec la constitution des nébuleuses; par M. CH. FIEVEZ 179

Sur les acides amidés de l'acide α-oxybutyrique; par M. E. DUVILLIER 185

Note sur quelques propriétés des mélanges de cyanure de méthyle avec l'alcool ordinaire et avec l'alcool méthylique; par MM. CAMILLE VINCENT et DELACHANAL 207

Sur le point de congélation des liqueurs alcooliques; par M. F.-M. RAOULT 217

Extrait d'une Lettre de M. VICENZO TEDESCHI DI ERCOLE . . . 226

Le phénol dans l'économie animale; par M. R. ENGEL . . . 230

Recherches sur la passivité du fer; par M. L. VARENNE . . 240

Sur la chaleur de formation de l'ammoniaque; par M. BERTHELOT 247

Sur la chaleur de formation des oxydes de l'azote; par M. BERTHELOT 255

Pages.

Stabilité chimique de la matière en vibration sonore; par M. Berthelot 265
Préparation de l'acide malonique; par M. Edme Bourgoin. 271
Mesure d'une lampe incandescente construite par M. F.-A. Edison, en carton carbonisé, de la forme d'un fer à cheval; par MM. Henry Morton, Ph. Dr., A.-M. Mayer, Ph. Dr., et B.-F. Thomas, A. B. 275
Observations sur une Note de M. Cochin relative à la fermentation alcoolique; par M. Berthelot. 287
Recherches sur l'influence exercée par l'isomérie des alcools et des acides sur la formation des éthers composés; par M. Menschutkin. 289
Contributions à l'étude des propriétés physiques des minéraux microscopiques; par M. J. Thoulet. 362
Sur les acides tétrique et oxytétrique et leurs homologues; par M. Eug. Demarçay. 433
Relation entre la chaleur de dissolution et la chaleur de dilution dans les dissolvants complexes; par M. Berthelot. 503
Sur la chaleur de formation des composés cuivreux; par M. Berthelot. 504
Sur la chaleur de formation de l'hydrate de chloral; par M. Berthelot. 521
Divers appareils destinés à faire réagir deux gaz avec formation d'un produit gazeux; par M. Berthelot. 531
Sur les terres de la samarskite; par M. C. Marignac 535
Détermination des chaleurs de combustion de la glycérine et du glycol éthylénique; par M. W. Louguinine. 558
Explications sur l'expérience du Panthéon relative au mouvement de la Terre. Note posthume de Foucault. . 563
Sur l'expérience de la verge vibrante; par L. Foucault. . . . 565
Table des matières 575

FIN DE LA TABLE DES MATIÈRES DU TOME XX (5e SÉRIE).

PLANCHES.

Pl. I, II, III. — Expériences sur la décharge disruptive avec la pile à chlorure d'argent.
Pl. IV et *V.*— Recherches sur l'influence exercée par l'isomérie des alcools et des acides sur la formation des éthers composés.

5893 Paris. — Imprimerie de GAUTHIER-VILLARS, quai des Augustins, 55.